

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 990 196**

51 Int. Cl.:

B23K 26/02	(2014.01)
B23K 26/211	(2014.01)
B23K 37/04	(2006.01)
B01D 69/04	(2006.01)
C01B 3/50	(2006.01)
B23K 3/08	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.06.2018 PCT/AU2018/050636**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **03.01.2019 WO19000026**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.06.2018 E 18823681 (4)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.08.2024 EP 3645206**

54 Título: **Un método para unir y sellar una membrana de vanadio a una sección de conexión metálica**

30 Prioridad:

30.06.2017 AU 2017902556

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
29.11.2024

73 Titular/es:

**COMMONWEALTH SCIENTIFIC AND
INDUSTRIALRESEARCH ORGANISATION
(100.0%)
Clunies Ross Street
Acton, Australian Capital Territory 2601, AU**

72 Inventor/es:

**VIANO, DAVID MICHAEL y
DOLAN, MICHAEL DAVID**

74 Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

ES 2 990 196 T3

Aviso:En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Un método para unir y sellar una membrana de vanadio a una sección de conexión metálica

SECTOR DE LA TÉCNICA

5 La presente invención se refiere en general a un método para unir y sellar una membrana de vanadio a una sección de conexión metálica. La invención es particularmente aplicable a la unión de una membrana tubular de vanadio o aleación de vanadio a un cuerpo de acero inoxidable y será conveniente describir la invención de aquí en adelante en relación con esa aplicación ilustrativa. Sin embargo, debe apreciarse que la invención no se limita a esa aplicación y podría usarse para unir un cuerpo de vanadio a una sección de conexión metálica en cualquier aplicación adecuada.

10 ANTECEDENTES DE LA INVENCION

La siguiente explicación de los antecedentes de la invención pretende facilitar una comprensión de la invención. Sin embargo, debe apreciarse que la explicación no implica un reconocimiento o admisión de que alguno de los materiales a los que se hace referencia fue publicado, conocido o era parte del conocimiento general común a la fecha de prioridad de la solicitud.

15 El hidrógeno (H_2) no se produce naturalmente en gran abundancia, y en la práctica industrial se produce por la conversión de un combustible de hidrocarburo como carbón, petróleo o gas natural, o por la descomposición de amoníaco (NH_3). Cada una de estas rutas de producción produce una corriente de gas impuro que contiene H_2 además de gases de alimentación sin reaccionar (p. ej., CH_4 , H_2O , NH_3) y subproductos como CO_2 , CO y N_2 . Para muchas aplicaciones, el H_2 debe separarse de esta corriente de gas mixto.

20 La tecnología de separación por membranas se encuentra actualmente en desarrollo para la separación de H_2 de las corrientes de gas mixto. En términos generales, una membrana es una estructura casi bidimensional que es selectivamente permeable a una especie. En el contexto de la separación de gases, una membrana permite que una especie permee selectivamente (normalmente H_2), mientras bloquea otras especies (p. ej., CO , CO_2 , H_2O , N_2 , etc.). Las membranas selectivas de hidrógeno se pueden crear a partir de materiales inorgánicos, metálicos o cerámicos, cada uno de los cuales teniendo rendimientos de hidrógeno, temperaturas de funcionamiento y selectividad característicos.

25 El paladio es el material de aleación para membrana más conocido, ya que tiene la capacidad de permear el hidrógeno entre $300\text{ }^\circ\text{C}$ y $600\text{ }^\circ\text{C}$ y, al mismo tiempo, es tolerante a las especies de gas de síntesis como el CO y el H_2O . Sin embargo, el alto coste del paladio (-\$US 330/m²/pm (2014)) ha impulsado la investigación hacia la minimización de su consumo, sobre todo a través de la aleación con metales menos caros, y la minimización del espesor depositando capas muy delgadas ($< 5\text{ }\mu\text{m}$) en estructuras de soporte con poros muy finos.

30 Varios metales distintos exhiben una permeabilidad al hidrógeno muy alta, especialmente vanadio, titanio, tántalo y circonio. A $400\text{ }^\circ\text{C}$, la permeabilidad al hidrógeno de estos metales es alrededor de dos órdenes de magnitud mayor que el paladio, y los precios de las materias primas son significativamente más bajos. De estos metales, el vanadio tiene la gama de aleación más amplia, lo que significa que tiene una gama más amplia para modificar las propiedades de la aleación para satisfacer las demandas de una membrana de vanadio. Un ejemplo de membranas de vanadio se enseña en la publicación de la patente estadounidense del solicitante n.º US20150368762A1.

35 Las membranas de vanadio deben conectarse y sellarse con otro tubo o tubería para proporcionar una vía de flujo para el H_2 extraído y para evitar el paso de especies de gas que no sean H_2 a través de la membrana. La técnica de unión se selecciona idealmente para:

- NO alterar la microestructura del tubo de V;
- NO dañar ninguna capa de catalizador aplicada al interior y al exterior del tubo de V; y
- retener el sellado durante el ciclo bajo H_2 cuando se use en el dispositivo de separación por membranas.

40 Una técnica de conexión y sellado que cumple con lo anterior para membranas tubulares de vanadio utiliza accesorios de compresión, como accesorios de compresión de acero inoxidable combinados con una virola apropiada, por ejemplo, virolas de grafito, para conectar la membrana tubular de vanadio a un tubo de acero inoxidable de diámetro similar. Sin embargo, el uso de accesorios de compresión puede limitar la densidad de agrupamiento de las membranas tubulares dentro del reactor debido al diámetro sobredimensionado necesario de los accesorios en comparación con el diámetro tubular para el montaje. Las membranas agrupadas de forma cercana son más eficientes porque proporcionan una mayor área de superficie dentro del volumen de un reactor, lo que proporciona una mayor recuperación de H_2 de las corrientes de gas mixto y aumenta la cantidad de H_2 que se puede recuperar de un módulo de membranas de un volumen dado.

5 US 2006/0162563 A1 describe un módulo de membranas para la separación de hidrógeno que comprende una pluralidad de láminas de membrana planas compuestas de vanadio, las membranas se conectan a marcos de membrana respectivos mediante soldadura por rayo láser. US 2006/060084 A1 describe un conjunto de separación de hidrógeno que comprende una pluralidad de membranas selectivas de hidrógeno compuestas de una aleación de paladio aseguradas permanente y directamente a un recipiente mediante soldadura por láser. JP 2005 296746 A describe un módulo de membranas de separación de hidrógeno que comprende una estructura laminada de unidades de membranas de separación de hidrógeno en forma de placa de vanadio chapado en paladio, la estructura laminada se conecta a un colector mediante soldadura por láser o soldadura fuerte.

10 Por lo tanto, sería deseable proporcionar un método mejorado y/o alternativo para conectar y sellar membranas tubulares de vanadio o aleación de vanadio a un tubo o tubería metálica adyacente.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

Un primer aspecto de la presente invención proporciona un método para unir y sellar una membrana de vanadio a una sección de conexión metálica que comprende:

15 montar una sección de una membrana de vanadio en una formación conectora de la sección de conexión, estando la sección de conexión formada de un metal diferente al de la membrana de vanadio, proporcionando la formación conectora un rebaje en el que se asienta la sección de la membrana de vanadio y una interfaz de conexión en la que una cara de extremo de la membrana de vanadio está próxima o sustancialmente linda con una cara adyacente de la formación conectora;

20 montar y operar una disposición de enfriamiento en contacto térmico con la membrana de vanadio próxima a la interfaz de conexión;

25 calentar un metal de aportación en la sección de conexión a, al menos, la temperatura liquidus del metal de aportación usando un rayo láser dirigido sobre el metal de aportación ubicado en la sección de conexión y que tiene un borde del rayo colocado en una ubicación desplazada separada de la interfaz de conexión a una distancia que atenúa el calentamiento directo de la membrana de vanadio por el rayo láser, y en la sección de conexión, de manera que el metal de aportación pueda fluir sobre la interfaz de conexión desde la ubicación desplazada sobre la membrana de vanadio; y

enfriar el metal de aportación para formar una sección de puente de metal de aportación entre la membrana de vanadio y la sección de conexión sobre la interfaz de conexión.

30 Por lo tanto, este primer aspecto de la presente invención proporciona una técnica de soldadura fuerte para unir una membrana de vanadio (es decir, membrana de vanadio o aleación de vanadio) a un metal diferente, preferentemente acero inoxidable, utilizando una técnica de unión por láser. La unión por láser, como la soldadura por láser, es una técnica que permite localizar la carga de calor aplicada debido a la naturaleza estrecha y concentrada de la fuente de calor láser utilizada. La aplicación desplazada del rayo láser en el calentamiento y fusión del metal de aportación en combinación con el uso de una disposición de enfriamiento está diseñada para limitar la exposición al calor del tubo de vanadio durante la soldadura por láser para minimizar y preferentemente evitar cualquier alteración en la microestructura y composición química de la membrana de vanadio; y no dañar ninguna capa de catalizador aplicada en el exterior de la membrana de vanadio.

40 A este respecto, la colocación desplazada del rayo láser se utiliza para atenuar, y preferentemente evitar que la membrana de vanadio sea calentada directamente por el rayo láser. Además, el uso de una disposición de enfriamiento conectada térmicamente a la membrana de vanadio próxima a la interfaz de conexión garantiza que la membrana de vanadio no se caliente excesivamente a través de la conducción de calor y similares desde la sección de conexión a la membrana de vanadio. Por lo tanto, el producto soldado resultante puede retener sustancialmente la estructura cristalina y las propiedades mecánicas deseadas del material de vanadio.

45 El metal de aportación está diseñado para cubrir la interfaz de conexión una vez calentado para formar un cuerpo de puente a través de la interfaz de conexión una vez solidificado. El metal de aportación puede comprender cualquier metal o aleación metálica adecuados que se pueda fundir para formar una sección de puente entre la sección de conexión y la membrana de vanadio. El metal de aportación tiene preferentemente un punto de fusión (temperatura liquidus) similar al del vanadio y al del metal que forma la sección de conexión, normalmente acero inoxidable. Sin embargo, para la aplicación, el metal de aportación se selecciona preferentemente para que tenga una temperatura liquidus más baja que la membrana de vanadio y la sección de conexión metálica. El metal de aportación también tiene preferentemente una alta ductilidad para alojar la expansión de la membrana de vanadio y la resistencia al H₂. La aleación particular generalmente se selecciona en función de la temperatura liquidus deseada y las propiedades mecánicas resultantes. Son posibles varios metales de aportación, incluidos al menos uno de aluminio-silicio, cobre, aleación de cobre, aleación de oro-plata, aleación de níquel o plata. El metal de aportación comprende preferentemente cobre o una aleación de cobre, como cobre-plata, cobre-zinc, cobre-silicio o cobre-estaño. En algunas formas de realización, el metal de aportación comprende una aleación de Cu-Si o una aleación de Cu-Si-Mn. En algunos casos, el metal de aportación comprende un alambre de metal de aportación disponible en el mercado. Sin embargo, se debe apreciar que también se pueden producir composiciones de metal de aportación

personalizadas. En algunas formas de realización, el metal de aportación comprende una aleación de Cu, Si, Mn, por ejemplo (Cu, 3 % Si, 1 % Mn).

5 Durante la etapa de calentamiento, el metal de aportación forma normalmente una gotícula que tiene un centro en el centro del rayo láser. El diámetro de la gotícula está determinado por la cantidad de metal de aportación fundido. Sin embargo, el diámetro de la gotícula debe ser suficiente para formar la sección de puente de metal de aportación sobre la interfaz de conexión. El movimiento del rayo láser y el metal de aportación en relación con la interfaz de conexión (y, por lo tanto, la membrana de vanadio y la formación conectora) forma un cuerpo continuo de metal de aportación a través de la interfaz de conexión que interconecta la membrana de vanadio y la sección de conexión alrededor de la interfaz de conexión y el hueco de sellado entre esos cuerpos en esa interfaz de conexión. Para las membranas tubulares de vanadio y las secciones de conexión, un cuerpo continuo de metal de aportación a través de la interfaz de conexión alrededor de la circunferencia de los cuerpos tubulares adyacentes une y sella eficazmente esos cuerpos tubulares.

15 Debe apreciarse que el sellado en el contexto de la presente invención comprende formar un sello estanco a los fluidos entre la membrana de vanadio y una sección de conexión metálica en la que el fluido (incluidos líquido y gas) no puede filtrarse o fluir de otro modo a través de la conexión entre la membrana de vanadio y la sección de conexión metálica. En el contexto del uso de una membrana de vanadio como separador, reactor catalítico de membrana (CMR, por sus siglas en inglés) o similar, se evita que el gas, como hidrógeno, fluya a través de la unión o conexión entre la membrana de vanadio y la sección de conexión metálica.

20 La disposición también se configura de modo que la ubicación desplazada se coloque en la sección de conexión, con el borde del rayo láser (o borde del rayo, es decir, la periferia o borde exterior del rayo láser dirigido sobre una superficie, normalmente el perímetro del círculo del punto láser formado en esa superficie) estando desplazado o separado de la sección de conexión a una distancia que atenúa la transferencia de calor del rayo láser a la membrana de vanadio. La distancia de desplazamiento preferentemente evita sustancialmente el calentamiento directo de la membrana de vanadio. En formas de realización, esa distancia de desplazamiento puede ser de al menos 0,1 mm desde la interfaz de conexión. Esto garantiza que la membrana de vanadio no sea calentada directamente por el rayo láser. En formas de realización, el borde del rayo está separado con un desplazamiento de al menos 0,2 mm de la interfaz de conexión, preferentemente entre 0,2 mm y 1 mm. Cabe señalar que a medida que el rayo láser se mueve con respecto a la interfaz de conexión (y, por lo tanto, las superficies de la membrana de vanadio y la formación de la conexión orientada hacia el rayo láser), la ubicación de desplazamiento sigue normalmente una línea paralela separada con respecto a la interfaz de conexión para mantener la posición de desplazamiento.

30 La sección de conexión puede estar formada por cualquier metal o aleación metálica adecuados sobre los que se desee montar la membrana de vanadio. En algunas formas de realización, la sección de conexión está compuesta de al menos uno de: acero, acero inoxidable, aleaciones de níquel-cromo-hierro o una combinación de estos. Ejemplos de materiales adecuados incluyen acero inoxidable austenítico, preferentemente un acero inoxidable de la serie 300, por ejemplo acero inoxidable 304 o 316.

40 La membrana de vanadio puede formarse a partir de vanadio o una aleación de vanadio. Normalmente, el metal o la aleación de vanadio particular se seleccionan en función de su idoneidad para su uso en un dispositivo de separación por membranas. En algunas formas de realización, la membrana de vanadio comprende una aleación de vanadio que comprende: vanadio; aluminio con un contenido superior a entre el 0 y el 10 %at; y contenido de Ta inferior al 0,01 %at, que tiene una ductilidad superior al 10 % de alargamiento, preferentemente superior al 11 % de alargamiento. La aleación de vanadio puede comprender además un elemento de refinamiento del grano seleccionado de Ti, Cr, Fe, Ni o B que tienen un contenido superior a entre el 0 y el 5 %at, preferentemente del 0,2 al 4,5 %at. En algunas formas de realización, el elemento de refinamiento del grano tiene un contenido del 0,1 al 2 %at, preferentemente del 0,1 al 2 %at, y más preferentemente del 0,1 al 1 %at.

50 La membrana de vanadio puede tener cualquier configuración adecuada. En algunas formas de realización, la membrana comprende una membrana plana. Sin embargo, en formas de realización ilustrativas, la membrana de vanadio es tubular. Las membranas tubulares pueden tener cualquier dimensión adecuada como se ha descrito anteriormente. En algunas formas de realización, el tubo de pared delgada comprende un tubo que tiene un diámetro exterior de entre 2 y 25 mm, preferentemente entre 3 y 20 mm y un espesor de pared de 0,05 a 1 mm, preferentemente de 0,1 a 1,5 mm, como se explica con más detalle a continuación. En algunas formas de realización, la membrana de vanadio tiene un espesor de 0,1 a 1 mm, preferentemente de 0,2 a 0,8 mm, más preferentemente de 0,2 a 0,5 mm.

55 La sección de conexión puede tener cualquier configuración adecuada. En algunas formas de realización, la sección de conexión es plana. Sin embargo, en formas de realización ilustrativas, la sección de conexión es tubular. La sección de conexión puede tener cualquier dimensión adecuada. En formas de realización, la sección de conexión tiene un espesor de 1 a 5 mm, preferentemente de 1 a 3 mm, más preferentemente de 1 a 2 mm.

5 El rayo láser se utiliza para calentar el metal de aportación hasta al menos su temperatura liquidus para permitir que el metal de aportación fluya a través de la interfaz de conexión y forme una sección de puente de metal de aportación entre la membrana de vanadio y la sección de conexión sobre la interfaz de conexión. Debe apreciarse que el metal de aportación fluye sobre las superficies de la membrana de vanadio y la formación de la conexión orientada hacia el rayo láser, en lo sucesivo denominadas superficies orientadas hacia el láser de la membrana de vanadio y la formación de la conexión. La interfaz de conexión es preferentemente un ajuste a tope. Sin embargo, en formas de realización, el material de aportación también puede fluir hacia cualquier hueco o rebaje entre las caras colindantes en la interfaz de conexión desde esas superficies orientadas hacia el láser por acción capilar. Por lo tanto, la sección de puente del metal de aportación se forma a través de la interfaz de conexión sobre las superficies orientadas hacia el láser de la membrana de vanadio y la formación de la conexión próxima a la interfaz de conexión.

15 El rayo láser puede calentar el metal de aportación a cualquier temperatura seleccionada. En formas de realización, el rayo láser calienta el metal de aportación a la temperatura liquidus del metal de aportación más al menos 5 °C, preferentemente más al menos 10 °C, más preferentemente la temperatura liquidus del metal de aportación más 5 °C a 15 °C.

20 La amplitud del rayo del rayo láser es un factor importante tanto en el posicionamiento del rayo láser con respecto a la interfaz de conexión como en la cantidad de concentración de energía en el proceso de soldadura fuerte. En formas de realización, el rayo láser tiene una amplitud de entre 0,4 y 1,5 mm. En algunas formas de realización, el rayo láser tiene una amplitud de entre 0,5 y 1,0 mm, más preferentemente entre 0,6 mm y 0,9 mm, y aún más preferentemente de aproximadamente 0,9 mm.

25 La relación entre el desplazamiento del borde del rayo con respecto a la amplitud del rayo proporciona una guía para la estrategia de control de energía para este método. En formas de realización, la relación del desplazamiento del borde del rayo con respecto a la amplitud del rayo es de 0,1 a 0,5, preferentemente de 0,2 a 0,4, más preferentemente de 0,25 a 0,35. Cabe señalar que en una forma de realización particular, se utiliza la relación del desplazamiento del borde del rayo con respecto a la amplitud del rayo, lo que proporciona un buen equilibrio entre cubrir la unión y no fundir el vanadio.

30 La formación conectora comprende cualquier formación de rebaje en la que la membrana de vanadio pueda asentarse dentro y/o sobre la sección de conexión. En formas de realización, la formación conectora comprende un rebaje formado dentro del borde de la sección de conexión dimensionado para asentar una sección de extremo de la membrana de vanadio en su interior. Preferentemente, la profundidad del rebaje corresponde sustancialmente al espesor de la membrana de vanadio. Sin embargo, se debe apreciar que se podría usar cualquier formación adecuada, por ejemplo, un empalme de derivación o similar que se coloque cerca, que preferentemente linde con las secciones de extremo adyacentes de la membrana de vanadio y la sección de conexión juntas.

35 La formación conectora se puede dimensionar para asentar cualquier longitud adecuada de la membrana de vanadio. En formas de realización, la formación conectora puede tener un tamaño de 5 a 30 mm de longitud de la membrana de vanadio, preferentemente de 10 a 20 mm, más preferentemente de aproximadamente 15 mm de longitud de la membrana de vanadio.

40 La interfaz de conexión comprende la unión o interfaz entre las caras colindantes o adyacentes de la membrana de vanadio y la sección de conexión. En formas de realización, la interfaz de conexión comprende una cara de extremo sustancialmente plana de la membrana de vanadio que se dispone en relación colindante o adyacente paralela a una cara adyacente sustancialmente plana de la formación del conector. Preferentemente, la cara de extremo plana de la membrana de vanadio tiene una forma cooperativa para lindar con la cara adyacente de la formación conectora con una tolerancia de 20 a 40 µm, preferentemente de 20 a 30 µm, y más preferentemente de aproximadamente 25 µm (10 %).

45 Debe apreciarse que la disposición de enfriamiento incluye un medio para extraer el calor de la unión calentada/soldada por láser entre la membrana de vanadio y la sección de conexión, de manera que la temperatura de la membrana de vanadio se mantenga por debajo de la temperatura de recristalización del vanadio. La temperatura de recristalización del vanadio está entre 800 °C y 1010 °C. Por consiguiente, la disposición de enfriamiento se selecciona preferentemente para evitar que el sustrato de vanadio alcance una temperatura máxima no superior a 800 °C, más preferentemente no superior a 750 °C e incluso más preferentemente no superior a 700 °C durante el proceso de unión/soldadura fuerte por láser. La disposición de enfriamiento preferentemente tiene una conductividad mayor que la membrana de vanadio, y preferentemente tiene una masa térmica al menos 5 veces mayor que la membrana de vanadio.

55 La disposición de enfriamiento puede comprender cualquier disposición de enfriamiento o disipador de calor adecuados capaz de extraer calor de la membrana de vanadio. En formas de realización, la disposición de enfriamiento comprende un cuerpo conductor configurado para entrar en contacto térmicamente, preferentemente

entrar en contacto de forma conductiva con una sección de la membrana de vanadio próxima a la interfaz de conexión. Sin embargo, se debe apreciar que igualmente se podrían utilizar disposiciones refrigeradas u otras disposiciones de enfriamiento por convección o conducción.

5 La disposición de enfriamiento se coloca preferentemente próxima a la interfaz de conexión para conducir mejor cualquier calor aplicado a la interfaz de conexión y la membrana de vanadio desde la etapa de calentamiento. En formas de realización, la disposición de enfriamiento se coloca dentro de 10 mm, preferentemente menos de 5 mm, más preferentemente menos de 2 mm de la interfaz de conexión.

10 El material de aportación se puede enfriar por cualquier medio adecuado para solidificar el material de aportación en la sección de puente del metal de aportación entre la membrana de vanadio y la sección de conexión sobre la interfaz de conexión. En formas de realización, la etapa de enfriamiento del metal de aportación comprende permitir que el metal de aportación se enfríe mediante enfriamiento por convección y/o enfriamiento por conducción a través de la asociación operativa con la disposición de enfriamiento. Sin embargo, podrían utilizarse igualmente el enfriamiento forzado, como el enfriamiento por convección, el intercambio de calor, fluidos de enfriamiento, refrigerantes o similares.

15 La sección de puente de metal de aportación comprende preferentemente un cuerpo que tiene un centro en la ubicación desplazada y que se extiende sobre la interfaz de conexión en al menos 0,3 mm. En formas de realización, la sección de puente de metal de aportación comprende preferentemente un cuerpo que tiene un centro en la ubicación desplazada y que se extiende sobre la interfaz de conexión en al menos 0,5 mm, más preferentemente en al menos 0,8 mm, aún más preferentemente en al menos 1 mm. La sección de puente puede tener cualquier forma y/o configuración adecuada. Debido a la formación de gotículas, la sección de puente del metal de aportación típicamente tiene una sección transversal semicircular.

La presente invención también se refiere a un sistema de membrana de separación de gases que incorpora una membrana de vanadio unida y sellada a una formación de un conector preparada mediante el método según el primer aspecto de la presente invención.

25 Un segundo aspecto de la presente invención proporciona una unión soldada por soldadura fuerte láser entre una membrana de vanadio y una sección de conexión metálica que comprende:

una membrana de vanadio montada en una formación de un conector de la sección de conexión, estando la sección de conexión formada de un metal diferente al de la membrana de vanadio, proporcionando la formación conectora un rebaje en el que se asienta la sección de la membrana de vanadio y una interfaz de conexión en la que una cara de extremo de la membrana de vanadio está próxima o sustancialmente linda con una cara adyacente de la formación del conector; y

30 una conexión de puente formada a partir de un metal de aportación solidificado, estando la conexión de puente centrada alrededor de una ubicación desplazada separada al menos 0,1 mm de la interfaz de conexión y en la sección de conexión y que se extiende sobre la membrana de vanadio y la sección de conexión,

35 en donde la membrana de vanadio de la unión soldada por soldadura fuerte láser tiene una microestructura próxima a la conexión de puente que es sustancialmente la misma que la microestructura global de la membrana de vanadio de manera que el tamaño del grano medio de la membrana de vanadio próxima a la conexión de puente es sustancialmente el mismo que el tamaño del grano medio de la membrana de vanadio o dentro del 10 % del tamaño del grano medio de la membrana de vanadio,

40 y en donde el metal de aportación solidificado se forma a partir del metal de aportación que se funde mediante un rayo láser de una disposición de soldadura por láser y que fluye sobre la interfaz de conexión desde la ubicación desplazada sobre la membrana de vanadio.

Por lo tanto, este segundo aspecto de la presente invención proporciona una unión soldada por soldadura fuerte láser entre una membrana de vanadio (es decir, membrana de vanadio o aleación de vanadio) a un metal diferente, preferentemente acero inoxidable, que utiliza una disposición de soldadura por láser. El metal de aportación solidificado se forma preferentemente a partir del metal de aportación que se funde mediante un rayo láser de una disposición de soldadura por láser y que fluye sobre la interfaz de conexión desde la ubicación desplazada sobre la membrana de vanadio. Como se ha indicado anteriormente, la soldadura por láser es una técnica que permite localizar la carga de calor aplicada debido a la naturaleza estrecha y concentrada de la fuente de calor láser utilizada. El centro desplazado de la conexión de puente es indicativo de la aplicación desplazada del rayo láser en el calentamiento y fusión del metal de aportación, diseñado para limitar la exposición al calor del tubo de vanadio durante la soldadura por láser para minimizar y preferentemente evitar cualquier alteración en la microestructura de la membrana de vanadio; y no dañar ninguna capa de catalizador aplicada al exterior de la membrana de vanadio.

55 Usando esta técnica, la membrana de vanadio de la unión soldada por soldadura fuerte láser tiene una microestructura próxima a la conexión de puente que es sustancialmente la misma que la microestructura global de la membrana de vanadio. En formas de realización, el tamaño del grano medio de la membrana de vanadio próxima

a la conexión de puente es sustancialmente el mismo que el tamaño del grano medio de la membrana de vanadio. Preferentemente, el tamaño del grano medio de la membrana de vanadio está próximo a la conexión de puente dentro del 10 %, preferentemente el 5 % del tamaño del grano medio de la membrana de vanadio.

- 5 Debe entenderse que la microestructura global de la membrana de vanadio comprende la microestructura general o total de la membrana de vanadio a lo largo de la longitud de esa membrana. Por lo tanto, la microestructura de la unión soldada por soldadura fuerte láser de la membrana de vanadio es generalmente la misma que la microestructura total o global de la membrana de vanadio. Por lo tanto, la formación de la unión por soldadura fuerte láser y, más particularmente, la conexión de puente no alteran sustancialmente la microestructura de la membrana de vanadio.
- 10 La conexión de puente se puede centrar en cualquier ubicación desplazada adecuada con respecto a la interfaz de conexión. En formas de realización, la ubicación desplazada está separada con un desplazamiento de al menos 0,2 mm de la interfaz de conexión, preferentemente entre 0,2 mm y 1 mm.
- 15 La sección de conexión puede estar formada por cualquier metal o aleación metálica adecuados sobre los que se desee montar la membrana de vanadio. En algunas formas de realización, la sección de conexión está compuesta de al menos uno de: acero, acero inoxidable, aleaciones de níquel-cromo-hierro o una combinación de estos. Ejemplos de materiales adecuados incluyen acero inoxidable austenítico, preferentemente un acero inoxidable de la serie 300, por ejemplo acero inoxidable 304 o 316.
- 20 La membrana de vanadio puede formarse a partir de vanadio o una aleación de vanadio. Normalmente, el metal o la aleación de vanadio particular se seleccionan en función de su idoneidad para su uso en un reactor catalítico de membrana (CMR). En algunas formas de realización, la membrana de vanadio comprende una aleación de vanadio que comprende: vanadio; aluminio con un contenido superior a entre el 0 y el 10 %at; y un contenido de Ta inferior al 0,01 %at, que tiene una ductilidad superior al 10 % de alargamiento, preferentemente superior al 11 % de alargamiento. La aleación de vanadio puede comprender además un elemento de refinamiento del grano seleccionado de Ti, Cr, Fe, Ni o B con un contenido superior a entre el 0 y el 5 %at, preferentemente del 0,2 al 25 4,5 %at. En algunas formas de realización, el elemento de refinamiento del grano tiene un contenido del 0,1 al 2 A %at, preferentemente del 0,1 al 2 %at, y más preferentemente del 0,1 al 1 %at.
- 30 La membrana de vanadio puede tener cualquier configuración adecuada. En algunas formas de realización, la membrana comprende una membrana plana. Sin embargo, en formas de realización ilustrativas, la membrana de vanadio es tubular. Las membranas tubulares pueden tener cualquier dimensión adecuada como se ha descrito anteriormente. En algunas formas de realización, el tubo de pared delgada comprende un tubo que tiene un diámetro exterior de entre 2 y 25 mm, preferentemente entre 3 y 20 mm y un espesor de pared de 0,05 a 1 mm, preferentemente de 0,1 a 1,5 mm, como se explica con más detalle a continuación. En algunas formas de realización, la membrana de vanadio tiene un espesor de 0,1 a 1 mm, preferentemente de 0,2 a 0,8 mm, más preferentemente de 0,2 a 0,5 mm.
- 35 La sección de conexión puede tener cualquier configuración adecuada. En algunas formas de realización, la sección de conexión es plana. Sin embargo, en formas de realización ilustrativas, la sección de conexión es tubular. La sección de conexión puede tener cualquier dimensión adecuada. En formas de realización, la sección de conexión tiene un espesor de 1 a 5 mm, preferentemente de 1 a 3 mm, más preferentemente de 1 a 2 mm.
- 40 La interfaz de conexión comprende la unión o interfaz entre las caras colindantes o adyacentes de la membrana de vanadio y la sección de conexión. En formas de realización, la interfaz de conexión comprende una cara de extremo sustancialmente plana de la membrana de vanadio que se dispone en relación colindante o adyacente paralela a una cara adyacente sustancialmente plana de la formación del conector. Preferentemente, la cara de extremo plana de la membrana de vanadio tiene una forma cooperativa para lindar con la cara adyacente de la formación conectora con una tolerancia de 25 a 100 µm, preferentemente de 25 a 50 µm, y más preferentemente de aproximadamente 25 45 µm.
- 50 En formas de realización, la interfaz entre caras colindantes o adyacentes de la membrana de vanadio, la sección de conexión y el material de aportación es limpia, sustancialmente sin fusión o entremezcla de estas tres secciones distintas, o preferentemente sin estas. La presencia de una interfaz limpia significa que no hay dilución de la sección de vanadio o de conexión por parte del material de aportación del proceso de soldadura fuerte por láser utilizado para unir la sección de conexión y la membrana de vanadio y, por lo tanto, evita de forma ventajosa cualquier efecto nocivo sobre las propiedades del material que de otro modo se produciría si los materiales se mezclaran o fusionaran.
- 55 Puede proporcionarse un reactor catalítico de membrana (CMR) o un separador por membranas incluyendo al menos una membrana de vanadio unida y sellada a una formación de un conector preparada mediante el método según el primer aspecto de la presente invención.

La membrana de la presente invención puede tener cualquier configuración adecuada seleccionada en función de las ventajas particulares que la configuración puede proporcionar a una configuración particular de CMR o separador por membranas.

5 Un CMR es esencialmente un dispositivo bidimensional que canaliza el gas de síntesis a lo largo de una dimensión a través del lecho de un catalizador adyacente a una membrana. Las membranas planas son más fáciles y baratas de producir que las membranas tubulares, pero tienen un área de sellado más grande, ya que las membranas se sellan alrededor de su borde exterior. Esta configuración de sellado proporciona un área sellada más grande y, por lo tanto, puede ser propensa a fugas entre las corrientes de gas de refinado y permeado. Una membrana tubular permite utilizar un CMR tubular y, por lo tanto, se puede reducir el área de sellado. En los reactores tubulares, solo se requieren sellos en cada extremo del tubo. El método de unión y sellado de la presente invención se puede utilizar para proporcionar estos sellos. También se pueden aplicar los mismos criterios para configuraciones de separadores por membranas.

15 En algunas formas de realización, las membranas de la presente invención tienen una configuración tubular, preferentemente comprendiendo tubos. Los tubos pueden tener cualquier dimensión deseada. En algunas formas de realización, el diámetro exterior es de entre 2 y 25 mm, preferentemente entre 3 y 24 mm, preferentemente entre 5 y 15 mm, preferentemente entre 6 y 13 mm, y más preferentemente entre 8 y 12 mm. En algunas formas de realización, el espesor de pared del tubo es menor o igual a 1 mm, preferentemente está entre 0,1 y 1,5 mm, preferentemente está entre 0,05 y 1 mm, más preferentemente es menor de 0,5 mm, y más preferentemente es menor o igual a 0,25 mm. En una forma de realización ilustrativa, la membrana tubular tiene las siguientes especificaciones:

- Longitud: ≥ 100 mm
- Diámetro exterior: 9,52 mm (3/8")
- Espesor de las paredes: $\leq 0,25$ mm

25 En cuerpos ilustrativos, la membrana tubular comprende un tubo de pared fina que comprende una aleación de vanadio que comprende: vanadio; aluminio con un contenido superior a entre el 0 y el 10 %at y un contenido de Ta inferior al 0,01 %at, con una ductilidad superior al 10 % de alargamiento, preferentemente superior al 11 % de alargamiento.

30 Debe apreciarse que el contenido de aleación y las propiedades mecánicas, particularmente la ductilidad, de la membrana de este ejemplo son los mismos que se han descrito anteriormente para el primer y segundo aspecto de la presente invención, y debe entenderse que se aplican igualmente al primer y segundo aspecto de la presente invención.

35 En algunas formas de realización, la aleación de vanadio comprende además un elemento de refinamiento del grano seleccionado de Ti, Cr, Fe, Ni o B con un contenido superior al entre el 0 y el 5 %at, preferentemente entre el 0,2 y el 4,5 %at. En algunas formas de realización, el elemento de refinamiento del grano tiene un contenido del 0,1 al 2 %at, preferentemente del 0,1 al 2 %at, y más preferentemente del 0,1 al 1 %at.

40 En algunas formas de realización, la aleación de vanadio tiene una intersección lineal del grano de menos de 5,0 mm, preferentemente de menos de 5,5 mm, preferentemente de menos de 4,0 mm, preferentemente de menos de 4,5 mm, incluso más preferentemente de menos de 3,0 mm, aun incluso más preferentemente de menos de 2,0 mm y lo más preferentemente de menos de 1,0 mm, todo basado en un tamaño de muestra mínimo de 6 granos, preferentemente de 8 granos.

45 En formas de realización particulares, la microestructura comprende dendritas. En estas formas de realización, el valor de intersección lineal del grano es preferentemente menor de 500 micrómetros, preferentemente menor de 450 micrómetros, más preferentemente de 50 a 450 micrómetros, más preferentemente de 50 a 400 micrómetros, incluso más preferentemente de 50 a 300 micrómetros, más preferentemente de 100 a 350 micrómetros y aún más preferentemente de 100 a 200 micrómetros, basado en un tamaño de muestra mínimo de 6 granos, preferentemente 8 granos.

50 Además, también se prefiere que la aleación de vanadio no incluya huecos que tengan un tamaño medio superior a 0,5 mm, preferentemente no superior a 0,4 mm, preferentemente no superior a 0,3 mm. La intersección lineal del grano se puede determinar utilizando el método ASTM E112-113 empleando un software de análisis de imágenes Olympus "Stream Essential". A menos que se indique lo contrario, la intersección lineal del grano es una medición del ancho perpendicular a la dirección de crecimiento del grano en situaciones en las que el grano no es equiaxial (por ejemplo, columnar).

La membrana tubular puede tener cualquier dimensión adecuada como se ha descrito anteriormente. En algunas formas de realización, el tubo de pared delgada comprende un tubo que tiene un diámetro exterior de entre 2 y 25

mm, preferentemente entre 3 y 20 mm y un espesor de pared de 0,05 a 1 mm, preferentemente de 0,1 a 1,5 mm, como se explica con más detalle a continuación.

- 5 En formas de realización, la aleación de vanadio utilizada para construir el sustrato de vanadio utilizado en la presente invención es una aleación de vanadio refinada o tratada térmicamente con temperaturas de tratamiento térmico de 800 °C a 1500 °C y presiones de 50 a 500 MPa. En formas de realización, el tratamiento térmico comprende someter la aleación de vanadio a temperaturas de 1000 °C a 1400 °C, preferentemente entre 1050 °C y 1380 °C, más preferentemente a temperaturas de hasta 1400 °C, y aún más preferentemente alrededor de 1200 °C. En formas de realización, el tratamiento térmico comprende someter la aleación de vanadio a presiones de 50 a 400 MPa, preferentemente de 75 a 350 MPa, y más preferentemente de aproximadamente 200 MPa.
- 10 En formas de realización, la aleación de vanadio tratada térmicamente tiene una ductilidad de más del 10 % de alargamiento, preferentemente mayor o igual al 11 % de alargamiento, más preferentemente mayor o igual al 13 % de alargamiento, aún más preferentemente mayor o igual al 14 % de alargamiento.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

- 15 La presente invención se describirá ahora con referencia a las figuras de los dibujos adjuntos, que ilustran formas de realización preferidas particulares de la presente invención, en donde:
- La Figura 1 proporciona una ilustración esquemática del método de soldadura fuerte por láser según las formas de realización de la presente invención.
- La Figura 2 proporciona una ilustración esquemática de la unión por soldadura fuerte láser resultante formada utilizando el método y la disposición de soldadura fuerte por láser ilustrados en la Figura 1.
- 20 La Figura 3 ilustra un esquema del reactor catalítico de membrana.
- La Figura 4 proporciona una fotografía de un prototipo de reactor catalítico de membrana (CMR) tubular.
- La Figura 5 ilustra un ejemplo comparativo de soldadura por láser que muestra (a) una representación esquemática de una técnica de soldadura por láser utilizada para unir un tubo de vanadio a un montaje de acero inoxidable; y (b) una micrografía óptica de la unión soldada por láser resultante.
- 25 La Figura 6A ilustra (a) una fotografía de un método de soldadura fuerte por láser según una forma de realización de la presente invención; y (b) una micrografía óptica de la unión soldada por soldadura fuerte láser resultante.
- La Figura 6B ilustra (a) una vista isométrica de una forma de realización de un enfriador que se puede usar con la presente invención; y (b) una vista en sección transversal longitudinal de una forma de realización de ese enfriador.
- 30 La Figura 6C proporciona una ilustración esquemática del método de soldadura fuerte por láser según las formas de realización de la presente invención que ilustra el ángulo del alambre de aportación que se alimenta sobre el tubo.
- La Figura 7 proporciona imágenes de micrografías ópticas de dos muestras que muestran el efecto del bloque de enfriamiento en el tamaño del grano, (a) una muestra unida usando un método según la presente invención que utiliza un bloque de enfriamiento; (b) una muestra comparativa unida sin usar un bloque de enfriamiento y (c) una muestra comparativa que muestra la estructura del grano de la muestra de tubo de vanadio antes de la unión/soldadura por láser.
- 35 Las Figuras 8 y 9 proporcionan una serie de imágenes SEM que muestran la interfaz entre la membrana de vanadio y la aleación de soldadura fuerte de la muestra mostrada en la Figura 7(a).
- La Figura 10A proporciona una ilustración esquemática de una configuración experimental de soldadura fuerte por láser.
- 40 La Figura 10B proporciona una ilustración esquemática de una configuración experimental de soldadura fuerte por láser comparativa sin el uso de un enfriador.
- Las Figuras 11A y 11B proporcionan un gráfico de temperatura frente al tiempo de dos ciclos separados de soldadura fuerte por láser realizadas utilizando la disposición experimental de soldadura fuerte por láser que se muestra en la Figura 10, utilizando el enfriador.
- 45 Las Figuras 12A y 12B proporcionan resultados experimentales comparativos con las Figuras 11A y 11B que muestran un gráfico de temperatura frente al tiempo de dos ciclos separados de soldadura fuerte por láser realizadas utilizando la disposición experimental de soldadura fuerte por láser que se muestra en la Figura 10, sin el uso del enfriador.

DESCRIPCIÓN DETALLADA

- 50 La presente invención se refiere a un método y una técnica de soldadura fuerte asociada para unir una membrana de vanadio o de aleación de vanadio a un metal diferente, preferentemente acero inoxidable, que utiliza una disposición de unión/soldadura por láser. El método comprende una técnica de soldadura fuerte por láser en la que se funde un metal de aportación cerca de la unión para unir los diferentes metales. La unión soldada por soldadura fuerte resultante permite que las membranas tubulares se agrupen más cerca dentro de un módulo de reactor de un volumen dado en comparación con las membranas tubulares equivalentes conectadas y selladas a la tubería usando un sello de compresión, aumentando así la eficiencia de separación comparativa para un volumen de módulo de reactor dado.
- 55

Unir diferentes metales puede suponer un desafío debido a la diferencia de propiedades térmicas y mecánicas de los metales. Este desafío puede ser mayor cuando los dos materiales que hay que unir tienen diferentes espesores. Por ejemplo, los tubos de membrana de vanadio o aleación de vanadio utilizados por el Solicitante son normalmente mucho más delgados y delicados que la sección de conexión metálica en la que se conectará el tubo. En formas de realización, el tubo de V tiene un espesor de 0,2 a 0,5 mm en comparación con varios milímetros para la sección de conexión metálica. Además, lo ideal es que la técnica de unión:

- NO altere la microestructura del tubo de aleación de V;
- NO dañe las capas de catalizador; y
- Retenga su sellado durante el ciclo bajo H₂.

10 La soldadura por láser es una técnica de soldadura que permite localizar la carga térmica aplicada. Un rayo láser proporciona una fuente de calor concentrada, permitiendo soldaduras estrechas y profundas y altas velocidades de soldadura. La soldadura por rayo láser tiene una densidad de alta potencia (del orden de 1 MW/cm²), lo que da como resultado pequeñas zonas afectadas por el calor y altas velocidades de calentamiento y enfriamiento. La amplitud del rayo (tamaño del punto) del láser puede variar entre 0,2 mm y 13 mm, aunque solo se utilizan tamaños más pequeños para la soldadura en la presente invención. La profundidad de penetración es proporcional a la cantidad de potencia suministrada, pero también depende de la ubicación del punto focal: la penetración se maximiza cuando el punto focal está ligeramente por debajo de la superficie de la pieza de trabajo. La velocidad de soldadura también es proporcional a la cantidad de potencia suministrada, pero también depende del tipo y espesor de las piezas de trabajo.

20 La presente invención utiliza un aparato de soldadura por láser para un proceso de soldadura fuerte utilizado para unir la membrana de vanadio a una sección de conexión formada a partir de un material diferente utilizando un metal de aportación. La soldadura fuerte proporciona la capacidad de unir los mismos o diferentes metales con una resistencia considerable. Como se puede apreciar, la soldadura fuerte es un proceso de unión de metales en el que dos o más elementos de metal se unen fundiendo y haciendo fluir un metal de aportación en la unión, teniendo el metal de aportación una temperatura líquida más baja que el metal adyacente. La soldadura fuerte difiere de la soldadura en que no implica fundir las piezas de trabajo y de la soldadura blanda en el uso de temperaturas más altas para un proceso similar, al tiempo que requiere piezas mucho más ajustadas que con la soldadura blanda.

30 En un proceso de soldadura fuerte, el metal de aportación se funde usando un aparato a alta temperatura, que en la presente invención es un rayo de soldadura por láser. El metal de aportación se calienta ligeramente por encima de su temperatura de fusión (líquida) mientras está protegido por una atmósfera adecuada o gas de cobertura, como Ar, y opcionalmente un fundente. Sin embargo, debe apreciarse que no es necesario utilizar un fundente. El metal de aportación líquido fluye sobre el metal base (conocido como humectación) y dentro de cualquier hueco entre las partes ajustadas por acción capilar. El enfriamiento del metal de aportación une las piezas de trabajo. La conexión proporciona un sello estanco a los fluidos entre la membrana de vanadio y la sección de conexión.

35 Las Figuras 1 y 2 proporcionan esquemas que ilustran una disposición de soldadura fuerte con láser y un método asociado de soldadura fuerte por láser (Figura 1) y el producto resultante de soldadura fuerte unido y sellado (Figura 2) según las formas de realización de la presente invención.

La Figura 1 muestra la disposición de soldadura fuerte 50 básica según las formas de realización de la presente invención. Esta disposición 50 comprende:

- 40 1) una membrana de vanadio 52;
- 2) una sección de conexión 54 formada de un metal diferente a la membrana de vanadio, normalmente acero inoxidable. La sección de conexión 54 incluye una formación conectora 56, preferentemente una ranura o rebaje en el que se asienta una sección de extremo 58 de la membrana de vanadio 52. Se forma una interfaz de conexión 60 entre la cara de extremo 62 de la membrana de vanadio 52 y la cara adyacente 64 de la formación conectora 56;
- 45 3) una disposición de enfriamiento 66 en contacto térmico con la membrana de vanadio 52 próxima a la interfaz de conexión 60;
- 4) un rayo láser 68 de una disposición de soldadura por láser (no ilustrada). El rayo láser 68 se coloca en la sección de conexión 64 de modo que el rayo láser 68 tenga un borde del rayo 69 colocado en una ubicación desplazada X al menos a 0,1 mm de distancia de la interfaz de conexión 60 y en la sección de conexión 54. El rayo láser tiene una
- 50 amplitud de entre 0,4 y 1,5 mm; y
- 5) un metal de aportación 70 alimentado bajo el rayo láser 68 en la ubicación de desplazamiento X en la interfaz de conexión 60.

La disposición de soldadura fuerte 50 por láser se utiliza para unir y sellar la membrana de vanadio a la sección de conexión metálica. De esta manera, la sección de extremo 58 de la membrana de vanadio 52 se monta en la formación conectora 56 con la cara de extremo 62 de la membrana de vanadio 52 próxima a la cara adyacente 64 de la formación conectora 56 preferiblemente lindando estrechamente con ella. La disposición de enfriamiento 66 se

opera entonces para enfriar la membrana de vanadio 52 cerca de la interfaz de conexión 60. La disposición de enfriamiento 66 se opera para evitar que el sustrato de vanadio alcance una temperatura máxima por debajo de la temperatura de recristalización del vanadio y, por lo tanto, evita que la membrana de vanadio 52 se caliente a una temperatura máxima de no más de 800 °C. Un metal de aportación 70 seleccionado se alimenta a la ubicación desplazada bajo el rayo láser 68 para calentar el metal de aportación 70 en la sección de conexión 54 hasta al menos la temperatura liquidus del metal de aportación 70 y, de manera que el metal de aportación 70 pueda fluir sobre la interfaz de conexión 60 desde la ubicación desplazada X sobre la superficie superior de la membrana de vanadio 52. El metal de aportación 70 fundido forma normalmente una gotícula que tiene un centro en el centro del rayo láser 68. El diámetro de la gotícula está determinado por la cantidad de metal de aportación 70 fundido que es suficiente para formar la sección de puente del metal de aportación 70 sobre la interfaz de conexión 60. El movimiento del rayo láser 68 y el metal de aportación 70 con respecto a la interfaz de conexión, por ejemplo a través de la rotación de la membrana de vanadio 52 y la sección de conexión 54 cuando estas son tubulares, y el suministro continuo del metal de aportación 70 a la posición desplazada X forma un cuerpo continuo de metal de aportación 70 a través de la interfaz de conexión 60. Luego el metal de aportación 70 se enfría y, por lo tanto, se solidifica para formar una sección de puente 75 (Figura 2) de metal de aportación 70 entre la membrana de vanadio 52 y la sección de conexión 54 sobre la interfaz de conexión 60. El metal de aportación 70 normalmente se enfría por enfriamiento por convección y/o enfriamiento por conducción a través de la asociación operativa con la disposición de enfriamiento 66. Sin embargo, podría utilizarse igualmente el enfriamiento forzado, como el enfriamiento por convección o similar. Como se muestra en la Figura 2, la sección de puente 75 del metal de aportación 70 comprende un cuerpo que tiene un centro en la ubicación desplazada y que se extiende sobre la interfaz de conexión en al menos 0,3 mm. Debido a la formación de gotículas, la sección de puente 75 de metal de aportación normalmente tiene una sección transversal semicircular, por ejemplo como se muestra en la Figura 6A(b) y la Figura 7.

Para las membranas de vanadio 52 tubulares y las secciones de conexión 54, un cuerpo continuo de metal de aportación 70 (es decir, la sección de puente 75 de metal de aportación 70) a través de la interfaz de conexión 60 alrededor de la circunferencia de los cuerpos tubulares adyacentes une y sella esos cuerpos tubulares 52, 54.

El método de soldadura fuerte que utiliza la disposición 50 ilustrada limita la exposición al calor de las membranas de vanadio 52 durante la unión/soldadura por láser utilizando:

- el posicionamiento desplazado del rayo láser 68 en la sección de conexión 54 al calentar y fundir el metal de aportación 70 para evitar que las membranas de vanadio 52 sean calentadas directamente por el láser; y
- una disposición de enfriamiento 66 para garantizar que la membrana de vanadio 52 no se caliente excesivamente a través de la conducción de calor desde la sección de conexión 54.

La combinación de estas características minimiza y preferentemente evita la alteración de la microestructura de las membranas de vanadio 52 y no daña ninguna capa de catalizador aplicada al exterior de las membranas de vanadio 52, tal como paladio o similar. Por lo tanto, el producto unido por soldadura fuerte 80 resultante (Figura 2) mantiene la estructura de cristal y las propiedades mecánicas deseadas de la membrana de vanadio 52.

El metal de aportación 70 puede comprender cualquier metal o aleación metálica adecuados que se pueda fundir para formar una sección de puente entre la sección de conexión 54 y la membrana de vanadio 52. El metal de aportación 70 se selecciona para que tenga una temperatura liquidus más baja que la membrana de vanadio y la sección de conexión metálica. Como se explicó anteriormente, se pueden utilizar varios materiales de aportación. En formas de realización preferidas, el metal de aportación comprende cobre o una aleación de cobre.

La sección de conexión 54 puede tener cualquier configuración adecuada. Sin embargo, cuando la membrana de vanadio 52 es tubular, la sección de conexión 54 también es tubular. La sección de conexión 52 puede estar formada por cualquier metal o aleación metálica adecuados sobre los que se desee montar la membrana de vanadio 58. Como se describió anteriormente, la sección de conexión está compuesta preferentemente por acero inoxidable austenítico, preferentemente un acero inoxidable de la serie 300, por ejemplo acero inoxidable 304 o 316.

La membrana de vanadio 52 se puede formar a partir de vanadio o una aleación de vanadio en función de su idoneidad para su uso en un reactor catalítico de membrana (CMR). Un ejemplo de una aleación de vanadio adecuada se enseña en la publicación de patente del Solicitante US20150368762A1. Esta aleación de vanadio comprende: vanadio; aluminio con un contenido superior a entre el 0 y el 10 %at; y un contenido de Ta de menos del 0,01 %at, con una ductilidad superior al 10 % de alargamiento, preferentemente superior al 11 % de alargamiento. La aleación de vanadio puede comprender además un elemento de refinamiento del grano seleccionado de Ti, Cr, Fe, Ni o B con un contenido superior a entre el 0 y el 5 %at, preferentemente del 0,2 al 4,5 %at. La membrana de vanadio 52 puede tener cualquier configuración adecuada, pero es preferentemente tubular como, por ejemplo, se describe en US20150368762A1. En la Figura 7(c) se muestra un ejemplo de la estructura del grano de un tubo de vanadio antes de la unión/soldadura por láser.

La formación conectora 56 ilustrada comprende un rebaje formado dentro del borde de la sección de conexión 54 dimensionado para asentar una sección de extremo 58 de la membrana de vanadio 52 en su interior. El rebaje tiene una profundidad que corresponde al espesor de la membrana de vanadio 52. Cabe señalar que la oquedad o depresión 82 en el rebaje es un artefacto del proceso de formación de la cara plana 64 de la formación conectora 56, en el que con una fresadora se fresa una profundidad adicional en la base 83 del rebaje para garantizar que toda la cara plana 64 de la formación conectora 56 tenga una planicidad deseable. De esta manera, la interfaz de conexión 60 se forma a partir de las superficies colindantes planas de la cara de extremo 62 plana de la membrana de vanadio 52 dispuesta en una relación colindante paralela a la cara adyacente 64 plana de la formación conectora 56.

La disposición de enfriamiento 66 ilustrada comprende un cuerpo conductor de cobre montado lindando con la sección de extremo 58 de la membrana de vanadio 52 asentada en la formación conectora 56. La disposición de enfriamiento 66 entra en contacto por conducción con esa sección de extremo 58 próxima a la interfaz de conexión 60. La disposición de enfriamiento 66 se coloca preferentemente a 10 mm, preferentemente a menos de 5 mm de la interfaz de conexión 60. Se debe apreciar que igualmente se podrían utilizar disposiciones refrigeradas u otras disposiciones enfriadas por convección o conducción.

La membrana de vanadio 52 unida y sellada a una sección de conexión 54 se utiliza normalmente en un reactor catalítico de membrana (CMR). Un CMR 100 típico se muestra en la Figura 3 que ilustra el estrecho acoplamiento del catalizador de conversión 106 de desplazamiento de agua y gas y la membrana 108 selectiva de H₂. El esquema ilustrado del CMR 100 muestra una membrana de placa con una alimentación 101 de CO+H₂+H₂O, alimentada en la carcasa del reactor 104, entre la cual se asienta el catalizador 106 y la membrana 108. La alimentación 101 se somete a ese desplazamiento del agua y gas (WGS, por sus siglas en inglés) en el catalizador 106 para producir un refinado 110 (gas de síntesis empobrecido en H₂) y un permeado de H₂ 112. También se puede utilizar un purgado de nitrógeno 102 opcional para que el H₂ salga de la membrana. Al ser exotérmica, la reacción WGS se ve favorecida a temperaturas más bajas, pero la cinética de reacción se ve favorecida a altas temperaturas. Para superar esta limitación, los procesos comerciales de WGS incluyen una etapa de alta temperatura (-450 °C, para una cinética rápida, que reduce el tamaño requerido del reactor) y una etapa de baja temperatura (-200 °C, para maximizar la conversión de CO residual de la etapa de alta temperatura). Un CMR permite que el reactor de baja temperatura se elimine al permitir una alta conversión de WGS a alta temperatura. Aplicado al procesamiento de gas de síntesis derivado del carbón, un CMR puede lograr una conversión casi completa de CO a H₂, una purificación de H₂ y una captura de CO₂ previa a la combustión en un único dispositivo. Debe apreciarse que, en otras formas de realización, el CMR podría usarse para otras aplicaciones, por ejemplo reformado de gas natural, descomposición de amoníaco o similares.

En la Figura 4 se muestra un prototipo de CMR 200 tubular que puede incluir una membrana tubular formada a partir de la aleación de vanadio de la presente invención. El CMR 200 tubular incorpora una membrana tubular 208 dentro de una carcasa tubular 204, con el catalizador ocupando el espacio anular dentro de la carcasa 204. La mayor ventaja de esta configuración es el área de sellado reducida, requiriendo sellos (por ejemplo 214) solo en cada extremo del tubo. Nuevamente, el CMR 200 produce un refinado 210 (gas de síntesis empobrecido en H₂) y un permeado de H₂ 212. El CMR tubular también permite un mayor uso de tubos y accesorios de compresión fácilmente disponibles, lo que permite un montaje simple y fiable.

La configuración tubular de la membrana ofrece una ventaja significativa sobre la configuración plana en términos de un área de sellado muy reducida y una construcción más simple. Las membranas de aleación de vanadio, en comparación con las membranas de aleación de paladio, ofrecen una ventaja adicional en la fabricación. Las membranas de Pd deben ser muy delgadas para minimizar el coste y maximizar la permeabilidad al hidrógeno. Esto requiere el uso de una estructura de soporte porosa. La mayor permeabilidad de las aleaciones de V permite membranas más gruesas que pueden ser autoportantes. Esto reduce en gran medida la complejidad y el coste del proceso de fabricación.

Está previsto que el tubo de aleación deseado tenga las siguientes dimensiones:

- diámetro (2 a 25 mm); y
- espesor de pared (0,05 a 1,00 mm).

La fabricación de membranas tubulares utiliza la deformación por tracción, que conlleva requisitos de forma, dimensión y propiedades de los materiales para el proceso de deformación por tracción:

- Los materiales de preforma para el proceso de deformación tienen que fundirse o sinterizarse en un tamaño suficiente, por ejemplo, una forma de cilindro de 25 a 50 mm de diámetro y 100 a 300 mm de altura. Esto presenta un desafío significativo para las aleaciones de V, que tienen altas temperaturas de fusión (hasta 2000 °C), que requieren un potencia de fusión muy alta y conducen a una tendencia a reaccionar con materiales de contención refractarios; y

- Los materiales de alimentación deben tener suficiente ductilidad. Se considera que los materiales con elongación inferior al 10 % probablemente no sean adecuados para los procesos de deformación para producir pequeñas membranas tubulares.

5 Si se cumplen las propiedades anteriores, se puede utilizar la ruta de producción estándar para la fabricación de componentes tubulares de pequeño tamaño, que incluyen fundición, extrusión y estirado de varillas.

EJEMPLOS

Ejemplo comparativo 1 - Soldadura por láser directo

10 Se investigó una técnica de soldadura por láser directo para unir un tubo de aleación de vanadio-aluminio a un tubo de montaje de acero inoxidable. En la Figura 5 se muestra un esquema de la configuración experimental 300. Como se muestra en la Figura 5(a), un tubo de vanadio tubular 302 se asentó en una muesca o rebaje de montaje de un tubo de montaje de acero inoxidable 304. El tubo de montaje de acero inoxidable 304 se mecanizó para incluir la muesca de montaje 303 que se dimensionó para asentar una sección corta (alrededor de 15 mm) del tubo de vanadio 302 en su interior. La dirección del láser se muestra en 306.

15 Se utilizó un aparato de soldadura por láser a 190 V, 4,6 mS y 25 Hz (ALW 200, Alpha Lasers GmbH, Alemania) para soldar estas dos secciones entre sí. El aparato de soldadura por láser utilizó un rayo de 0,7 mm, que se movió a 3,5 rpm e incluía un fundente de alambre de Ni 20 %Cr de 0,4 mm, que se movió a 2 mm/s. Como se muestra en la Figura 5(a), el rayo láser 306 se proyectó directamente sobre la unión entre el tubo de vanadio y el tubo de montaje de acero inoxidable.

20 Haciendo referencia a la micrografía óptica de la unión soldada resultante que se muestra en la Figura 5(b), esta revela que la soldadura por láser une el metal de vanadio y el acero inoxidable en la unión. Sin embargo, la microestructura tanto del tubo de vanadio como del acero inoxidable se altera en la zona afectada por el calor (HAZ, por sus siglas en inglés) en la junta. En particular, el tamaño del grano del tubo de vanadio en la HAZ próxima a la unión es mucho mayor que el tamaño del grano en el cuerpo del tubo resultante de la disolución del metal en la HAZ. Estos granos grandes proporcionan zonas de debilidad en el tubo de vanadio, donde el tubo puede agrietarse o fracturarse a lo largo de los límites del grano de los granos grandes.

25 El efecto perjudicial sobre la morfología del grano en la HAZ indica que una técnica de soldadura por láser directo no es adecuada para unir y sellar membranas de vanadio a secciones de conexión de acero inoxidable u otros metales.

Ejemplo 1 - Soldadura fuerte por láser

30 Se investigó una técnica de soldadura fuerte por láser para unir un tubo de aleación de vanadio-aluminio a un tubo de montaje de acero inoxidable. La configuración experimental es la misma que se ilustra en la Figura 1 como se describió anteriormente. También se proporciona una fotografía de la configuración en la Figura 6A(a). En este experimento, la sección de conexión 54 comprende un tubo de montaje de acero inoxidable que se mecanizó para incluir una muesca o rebaje de montaje 56 como se muestra en la Figura 1. La muesca de montaje 56 se dimensionó para asentar una sección corta (alrededor de 15 mm) del tubo de membrana de vanadio 52 en su interior, y para proporcionar una cara colindante paralela 64 para la cara de extremo 62 del tubo de membrana de vanadio 52. Como se muestra en las Figuras 1 y 6A(a), un bloque de enfriamiento de cobre (66, Figura 1 y 366 en la Figura 6A(a) y mostrado en detalle en la Figura 6B) se puso en contacto térmico con el tubo de membrana de vanadio 52, cerca de la interfaz de conexión 60 entre el tubo de membrana de vanadio 52 y la sección de conexión 54. El gas de protección se proporciona a través de los tubos de gas 372 que se muestran en la Figura 6A(a) y 6C. Este gas de protección comprende argón para soldadura, 10 L/min dirigido sobre el área de soldadura.

45 Como se muestra en la Figura 6B, el bloque de enfriamiento de cobre 366 comprende un dispositivo de tres piezas que se monta alrededor del tubo de membrana de vanadio 52 utilizando la abertura/apertura 369B, cerca o próxima a la interfaz de conexión 60 entre el tubo de membrana de vanadio 52 y la sección de conexión 54. Un tapón 367 se asegura a la sección de cuerpo alargado 368 utilizando una rosca complementaria y sostiene la sección de montaje de cobre 369A en su interior. Como se muestra en la Figura 6A(a), el tapón 367 se enfría por aire. En las formas de realización, la sección de montaje de cobre 369A se forma en dos mitades acoplables. Esto ayuda a apretar el bloque de enfriamiento de cobre 366 sobre la membrana.

50 Se utilizó un aparato de soldadura por láser a 220 V, 4,6 mS y 25 Hz (no ilustrado) (ALW 200, Alpha Lasers GmbH, Alemania) para proporcionar el rayo láser usado para soldar entre sí estas dos secciones 52 y 54. El aparato de soldadura por láser utilizaba un rayo de 0,8 mm, que se movía a 3,5 rpm. El rayo se dirigió hacia la superficie de acero inoxidable próxima a la unión, con un desplazamiento de 0,3 mm de la unión. Una aportación de alambre de Cu 3 %Si, 1 % Mn de 0,4 mm de diámetro (370 en la Figura 6A(a)) se dirigió bajo el rayo (368 en la Figura 6A(a)) y se alimentó a esa ubicación a 2 mm/s. El rayo láser 368 se aplicó al acero inoxidable en el punto focal F (Figura 6C)

para fundir el alambre de aportación de Cu 3 %Si, y se dejó fluir sobre la interfaz de conexión 60 desde esa posición de desplazamiento X. El desplazamiento se usa deliberadamente para evitar que el tubo de aleación de vanadio sea calentado directamente por el rayo láser 368. El alambre de aportación 370 se alimentó en un ángulo de alimentación β de 10 grados desde la horizontal como se muestra en la Figura 6C. Además, el uso de una disposición de enfriamiento 66, 366 conectada térmicamente al tubo de membrana de vanadio 52 próximo a la interfaz de conexión 60 garantiza que el tubo de membrana de vanadio 52 no se caliente excesivamente a través de la conducción de calor desde la sección de conexión 54 de acero inoxidable hasta el tubo de membrana de vanadio 52.

La Figura 6A(b) ilustra una micrografía óptica de la junta unida por soldadura fuerte láser resultante. La unión resultante tiene una configuración típica de soldadura fuerte con los dos materiales unidos por la aportación de Cu 3 %Si que forma un puente de conexión sobre los dos materiales. No parece haber ocurrido una fusión excesiva en las secciones de tubo de acero inoxidable o vanadio en la unión o cerca de esta.

Ejemplo 2 - Efecto del uso de un enfriador/bloque de enfriamiento

Se investigó una técnica de soldadura fuerte por láser para unir un tubo de aleación de vanadio-aluminio a un tubo de montaje de acero inoxidable. La configuración experimental es la misma que se ilustra en la Figura 1 como se describió anteriormente para el Ejemplo 1. Para una primera ejecución experimental, un bloque de enfriamiento de cobre (66, Figura 1 y 366 en la Figura 6A(a)) se puso en contacto térmico con el tubo de membrana de vanadio 52, cerca de la interfaz de conexión 60 entre el tubo de membrana de vanadio 52 y la sección de conexión 54. El gas de protección se proporciona a través de los tubos de gas 372 que se muestran en la Figura 6(a). Para una segunda ejecución experimental, no se utilizó el bloque enfriador de cobre. Se obtuvieron imágenes de micrografías ópticas para una sección transversal de cada muestra experimental para determinar la morfología del grano de cada muestra. También se obtuvieron imágenes SEM de la muestra del enfriador.

Las Figuras 7(a) y (b) proporcionan una micrografía óptica de dos muestras que muestran el efecto del bloque de enfriamiento en el tamaño del grano. Cabe señalar que cada una de las muestras se montó en una matriz de resina para la obtención de imágenes. Las mediciones del tamaño del grano se realizaron según el estándar ASTM E112-12 utilizando el método de intersección lineal. La Figura 7(c) muestra el tamaño del grano original del tubo de vanadio. El tamaño del grano original del tubo de vanadio era de alrededor de 41 micrómetros. La Figura 7(a) enseña la muestra utilizando el bloque de enfriamiento. Se determinó que el tamaño medio del grano era de 41 micrómetros. Este tamaño de grano era similar al tamaño del grano y la morfología del tubo de membrana de vanadio global y el tubo antes de la soldadura/soldadura fuerte. La Figura 7(b) muestra un ejemplo comparativo de una muestra que se une sin utilizar el bloque de enfriamiento. Se determinó que el tamaño medio del grano era de 62 micrómetros. Este tamaño de grano era mayor que el tamaño del grano y la morfología del tubo de membrana de vanadio global y el tubo antes de la soldadura/soldadura fuerte, lo que indica que se produjo una zona afectada por el calor por el proceso de unión sin el uso de un bloque de enfriamiento.

Las Figuras 8 y 9 proporcionan una serie de imágenes SEM que muestran la interfaz entre el tubo de membrana de vanadio 52 y la sección de puente 75 del metal de aportación 70 (es decir, la aleación de soldadura fuerte) de la muestra mostrada en la Figura 7(a). Estas son imágenes electrónicas retrodispersadas que pueden revelar variaciones en la composición. Como muestra cada una de las imágenes de las Figuras 8 y 9, la interfaz es limpia, lo que significa que no hay dilución del vanadio por la aleación de soldadura fuerte.

Ejemplo 3 - Efecto de la temperatura con el uso de un enfriador/bloque de enfriamiento

Se investigaron los efectos de la temperatura de la técnica de soldadura fuerte por láser de la presente invención para unir un tubo de aleación de vanadio-aluminio a un tubo de montaje de acero inoxidable. En la Figura 10 se proporciona una ilustración esquemática de la configuración experimental total. Cabe señalar que la configuración experimental general es la misma que se ilustra en la Figura 1 como se describió anteriormente para el Ejemplo 1 con la adición de sensores de temperatura (termopares) como se describe a continuación.

En estos experimentos, el bloque de enfriamiento de cobre 466 pesaba 53 g y tenía 30 mm de largo. El tubo de vanadio 452 puede variar de longitud, pero en este experimento pesaba 0,042 g/mm. Por lo tanto, el peso de vanadio (del tubo de vanadio 452) cubierto por el bloque de enfriamiento de cobre 466 era de 1,26 g. La sección de conexión 454 de acero inoxidable sobre la que se soldó el tubo de vanadio 452 pesaba 4,5 g.

Los datos de temperatura se recopilaron durante el proceso de soldadura fuerte por láser utilizando dos alambres finos de un termopar 471 (TC, por sus siglas en inglés, en el interior en la Figura 10, indicados como tc1 interior y tc2 exterior en los gráficos que se muestran en las Figuras 11A a 12B) que se soldaron por puntos en el interior del tubo de vanadio 452, a 0,3 mm del extremo y con una separación de 180 grados. Un termopar 470 (TC en el exterior en la Figura 10 – indicado como tc exterior en los gráficos mostrados en las Figuras 11A a 12B) también se fijó al exterior del tubo de vanadio 452, a 2 mm del extremo. También se soldó un termopar 472 (enfriamiento en los

gráficos que se muestran en las Figuras 11A a 12B) al bloque de enfriamiento de cobre 466, en una cara dividida del mismo, aproximadamente a 1 mm de la parte frontal y a 1 mm de la interfaz de conexión 460.

5 Para una primera secuencia experimental que comprendía dos ciclos (véanse las Figuras 11A y 11B), un bloque de enfriamiento de cobre (466, Figura 10A) se puso en contacto térmico con el tubo de membrana de vanadio 452, cerca de la interfaz de conexión 460 entre el tubo de membrana de vanadio 452 y la sección de conexión 454. Para una segunda secuencia experimental que comprendía dos ciclos (véanse las Figuras 12A y 12B y la configuración experimental en la Figura 10B), el bloque enfriador de cobre 466 no se utilizó durante el procedimiento de soldadura fuerte por láser en esta secuencia experimental. La segunda secuencia experimental proporcionó resultados comparativos mediante los cuales se pudieron determinar los efectos de la temperatura del enfriador en el enfriamiento del tubo de membrana de vanadio 452.

Los resultados de los ensayos se presentan en las Figuras 11A a 12B, que muestran la primera secuencia experimental "enfriada" en las Figuras 11A y 11B; y la segunda secuencia experimental "sin enfriamiento" en las Figuras 12A y 12B. Cabe señalar que:

- 15 • La unión fría entre el bloque de enfriamiento de cobre 466 y el tubo de membrana de vanadio 452 fue errática, y se fijó un desplazamiento aplicado para cada ciclo por el valor medido al inicio. Los inventores consideran que cualquier error en las lecturas se limitaría a 2 o 3 grados.
- La posición del tc1 interior se cambió entre los ciclos repetidos.
 - 20 ○ Con el bloque de enfriamiento de cobre 466 (Figuras 11A y 11B):
 - ciclo 1 (Figura 11A): el tc1 interior estaba a 180 grados desde el inicio de la soldadura; el tc2 interior estaba a 180 separado del tc1 interior;
 - ciclo 2 (Figura 11B): el tc1 estaba al inicio de la soldadura, el tc2 interior estaba a 180 separado del tc1 interior. Parece que los datos del tc2 interior no se han registrado con precisión para este ciclo.
 - 25 ○ Sin el bloque de enfriamiento de cobre 466:
 - ciclo 1 (Figura 12A): el tc1 interior estaba al inicio de la soldadura; el tc2 interior estaba a 180 separado del tc1 interior;
 - ciclo 2 (Figura 12B): el tc1 estaba a 180 grados del inicio de la soldadura; el tc2 interior estaba a 180 separado del tc1 interior.

Los inventores observan que tanto los datos del tc enfriado como del tc exterior (que se muestran en las Figuras 11A a 12B) probablemente muestran algún sesgo debido al calentamiento directo por radiación dispersa. Esto se puede atribuir a la reflexión del propio láser más la radiación del cordón fundido/caliente. Sin embargo, la tendencia general proporcionada por los datos recopilados es indicativa de los efectos de la temperatura en esos puntos.

35 Como se muestra en las Figuras 12A y 12B, la temperatura máxima de cada uno de los puntos registrados alcanzada en el tubo de membrana de vanadio 452 durante la soldadura sin el uso del bloque de enfriamiento de cobre 466 fue de 919 °C. En comparación, la temperatura máxima de cada uno de los puntos registrados alcanzada en el tubo de membrana de vanadio 452 durante la soldadura usando enfriamiento del bloque de enfriamiento de cobre 466 fue de 733 °C. La temperatura del bloque de enfriamiento de cobre aumentó de una temperatura ambiente de 23 °C a 35 °C.

40 La temperatura de recristalización del vanadio está entre 800 °C y 1010 °C. Por lo tanto, el bloque de enfriamiento de cobre 466 ha tenido el efecto de llevar la temperatura máxima del tubo de membrana de vanadio 452 por debajo de la temperatura de recristalización. Por lo tanto, la microestructura y la morfología del grano no se ven afectadas por un proceso de recristalización durante la soldadura cuando se utiliza el bloque de enfriamiento de cobre 466.

Aplicaciones

45 La aplicación principal es como recubrimiento para tubos de aleación de vanadio utilizados como membranas de aleación selectivas de hidrógeno a alta temperatura. Estos dispositivos separan el hidrógeno de las corrientes de gas mixto que también pueden contener H₂O, CO, CO₂, CH₄ y H₂S. Una aplicación particular es el uso de membranas de aleación selectivas de hidrógeno para la producción de H₂ y la captura de CO₂ de carbón gasificado y biomasa.

50 Otras posibles aplicaciones incluyen un medio para almacenar gas hidrógeno de alta pureza para su uso en pilas de combustible para la generación de electricidad móvil o distribuida, la protección frente a la radiación ionizante para aplicaciones aeroespaciales y como medio de almacenamiento de energía térmica.

Los expertos en la técnica apreciarán que la invención descrita en la presente memoria es susceptible de variaciones y modificaciones distintas a las descritas específicamente. Se entiende que la invención incluye todas estas variaciones y modificaciones que se encuentran dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas.

Cuando los términos "comprenden", "comprende", "comprendido" o "que comprende" se utilizan en esta memoria descriptiva (incluidas las reivindicaciones), deben interpretarse que especifican la presencia de las características, números enteros, etapas o componentes indicados, pero no excluyen la presencia de una o más características, números enteros, etapas, componentes o grupos de estos.

REIVINDICACIONES

1. Método para unir y sellar una membrana de vanadio (52) a una sección de conexión (54) metálica que comprende:
- 5 montar una sección de una membrana de vanadio (52) en una formación conectora (56) de la sección de conexión (54), estando formada la sección de conexión (54) de un metal diferente a la membrana de vanadio (52), caracterizado por
- la provisión por la formación conectora (56) de un rebaje en el que se asienta la sección de la membrana de vanadio (52) y una interfaz de conexión (60) en la que una cara de extremo (62) de la membrana de vanadio (54) está próxima o sustancialmente linda con una cara adyacente (64) de la formación de conector (56);
- 10 el montaje y accionamiento de una disposición de enfriamiento (66) en contacto térmico con la membrana de vanadio (52) próxima a la interfaz de conexión (60);
- el calentamiento de un metal de aportación (70) en la sección de conexión (54) a, al menos, la temperatura liquidus del metal de aportación (70) usando un rayo láser (68) dirigido sobre el metal de aportación ubicado en la sección de conexión (54) y que tiene un borde del rayo situado en una ubicación desplazada (X) separada de la interfaz de conexión (60) a una distancia que atenúa el calentamiento directo de la membrana de vanadio (52) por el rayo láser (68), y en la sección de conexión (54), de manera que el metal de aportación (70) pueda fluir sobre la interfaz de conexión (60) desde la ubicación desplazada (X) sobre la membrana de vanadio (52); y
- 15 el enfriamiento del metal de aportación (70) para formar una sección de puente (75) de metal de aportación (70) entre la membrana de vanadio (52) y la sección de conexión (54) sobre la interfaz de conexión (60).
- 20 2. Método según la reivindicación 1, en el que el borde del rayo (69) está separado con un desplazamiento de al menos 0,1 mm de la interfaz de conexión (60), preferentemente 0,2 mm de la interfaz de conexión (60), más preferentemente entre 0,2 mm y 1 mm.
3. Método según la reivindicación 1 o 2, en el que la sección de conexión (54) está compuesta de al menos uno de: acero, acero inoxidable, aleaciones de níquel-cromo-hierro o una combinación de estos;
- 25 el metal de aportación (70) comprende al menos uno de aluminio-silicio, cobre, aleación de cobre, aleación de oro-plata, aleación de níquel o plata; y
- la membrana de vanadio (52) comprende una aleación de vanadio que comprende: vanadio; aluminio con un contenido superior a entre el 0 y el 10 %at y un contenido de Ta de menos del 0,01 %at, con una ductilidad superior al 10 % de alargamiento, preferentemente superior al 11 % de alargamiento.
- 30 4. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el rayo láser (68) calienta el metal de aportación (70) a una temperatura de la temperatura liquidus del metal de aportación (70) más al menos 5 °C, preferentemente más al menos 10 °C, más preferentemente la temperatura liquidus del metal de aportación (70) más 5 °C a 15 °C.
5. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el rayo láser (68) tiene una amplitud de
- 35 entre 0,4 y 1,5 mm, preferentemente entre 0,5 y 1,0 mm, más preferentemente entre 0,6 mm y 0,9 mm.
6. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la relación del desplazamiento del borde del rayo (69) con respecto a la amplitud del rayo es de 0,1 a 0,5, preferentemente de 0,2 a 0,4, más preferentemente de 0,25 a 0,35.
- 40 7. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la disposición de enfriamiento (66) evita que la membrana de vanadio (52) alcance una temperatura máxima de no más de 800 °C, más preferentemente no más de 750 °C e incluso más preferentemente no más de 700 °C.
8. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la etapa de enfriamiento del metal de aportación (70) comprende permitir que el metal de aportación (70) se enfríe mediante enfriamiento por convección y/o enfriamiento por conducción a través de la asociación operativa con la disposición de enfriamiento (66).
- 45 9. Unión soldada por soldadura fuerte láser (80) entre una membrana de vanadio (52) y una sección de conexión (54) metálica que comprende:
- una membrana de vanadio (52) montada en una formación conectora (56) de la sección de conexión (54), estando formada la sección de conexión (54) de un metal diferente al de la membrana de vanadio (52), caracterizada por
- 50 la provisión, por la formación conectora (56), de un rebaje en el que se asienta una sección de la membrana de vanadio (52) y una interfaz de conexión (60) en la que la cara de extremo (62) de la membrana de vanadio (52) está próxima o sustancialmente linda con una cara adyacente (64) de la formación de conector (56); y
- una conexión de puente (75) formada a partir de un metal de aportación (70) solidificado, estando la conexión de puente (75) centrada alrededor de una ubicación desplazada (X) separada al menos 0,1 mm de la interfaz de

- conexión (60) y en la sección de conexión (54) y que se extiende sobre la membrana de vanadio (52) y la sección de conexión,
- 5 en donde la microestructura de la membrana de vanadio (52) próxima a la conexión de puente (75) es sustancialmente la misma que la microestructura global de la membrana de vanadio (52) de manera que el tamaño del grano medio de la membrana de vanadio (52) próxima a la conexión de puente (75) es sustancialmente el mismo que el tamaño del grano medio de la membrana de vanadio (52) o dentro del 10 % del tamaño del grano medio de la membrana de vanadio (52),
- 10 y en donde el metal de aportación (70) solidificado se forma a partir del metal de aportación (70) que se funde mediante un rayo láser (68) de una disposición de soldadura por láser y que fluye sobre la interfaz de conexión (60) desde la ubicación desplazada (X) sobre la membrana de vanadio (52).
10. Unión soldada por soldadura fuerte láser según la reivindicación 9, en la que la ubicación de desplazamiento (X) está separada con un desplazamiento de al menos 0,2 mm de la interfaz de conexión (60), preferentemente entre 0,2 mm y 1 mm.
- 15 11. Unión soldada por soldadura fuerte láser (80) según la reivindicación 9 o 10, en la que la sección de conexión (54) está compuesta de al menos uno de: acero, acero inoxidable, aleaciones de níquel-cromo-hierro o una combinación de estos;
- 20 el metal de aportación (70) comprende al menos uno de aluminio-silicio, cobre, aleación de cobre, aleación de oro-plata, aleación de níquel o plata; y la membrana de vanadio (52) comprende una aleación de vanadio que comprende: vanadio; aluminio con un contenido superior a entre el 0 y el 10 %at; y un contenido de Ta de menos del 0,01 %at, con una ductilidad superior al 10 % de alargamiento, preferentemente superior al 11 % de alargamiento.
- 25 12. Unión soldada por soldadura fuerte láser (80) según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 11, en la que la membrana de vanadio (52) tiene un espesor de 0,1 a 1 mm, preferentemente de 0,2 a 0,8 mm, más preferentemente de 0,2 a 0,5 mm; y la sección de conexión (54) tiene un espesor de 1 a 5 mm, preferentemente de 1 a 3 mm, más preferentemente de 1 a 2 mm.
- 30 13. Unión soldada por soldadura fuerte láser (80) según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 12, en la que la formación conectora (56) comprende un rebaje formado dentro del borde de la sección de conexión (54) dimensionado para asentar una sección de extremo (58) de la membrana de vanadio (52) en su interior.
- 35 14. Unión soldada por soldadura fuerte láser (80) según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 13, en la que la interfaz de conexión (60) comprende una cara de extremo (62) sustancialmente plana de la membrana de vanadio (52) que se dispone en relación colindante o adyacente paralela a una cara adyacente (64) sustancialmente plana de la formación conectora (56).
15. Unión soldada por soldadura fuerte láser (80) según una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 14, en la que la conexión de puente (75) comprende un cuerpo que tiene un centro en la ubicación de desplazamiento (X) y que se extiende sobre la interfaz de conexión (60) en al menos 0,3 mm, preferentemente al menos 0,5 mm, más preferentemente al menos 0,8 mm, aún más preferentemente al menos 1 mm.

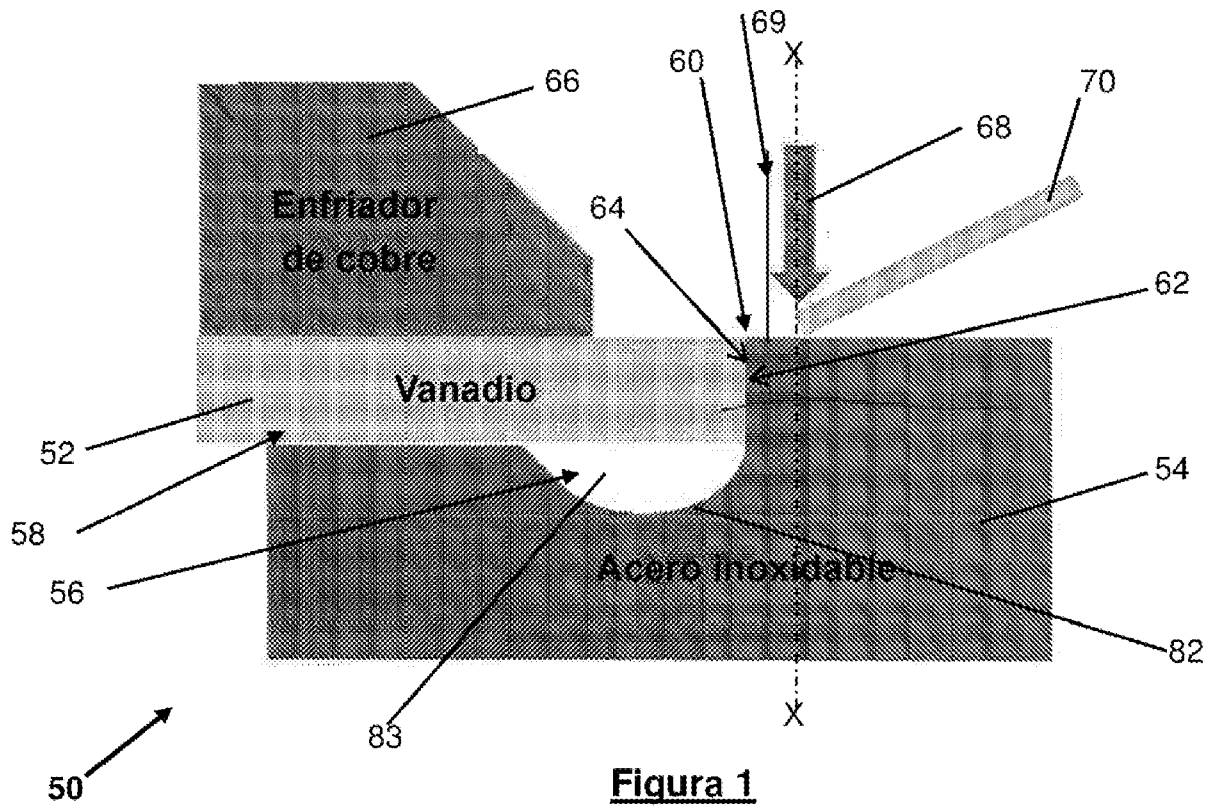


Figura 1

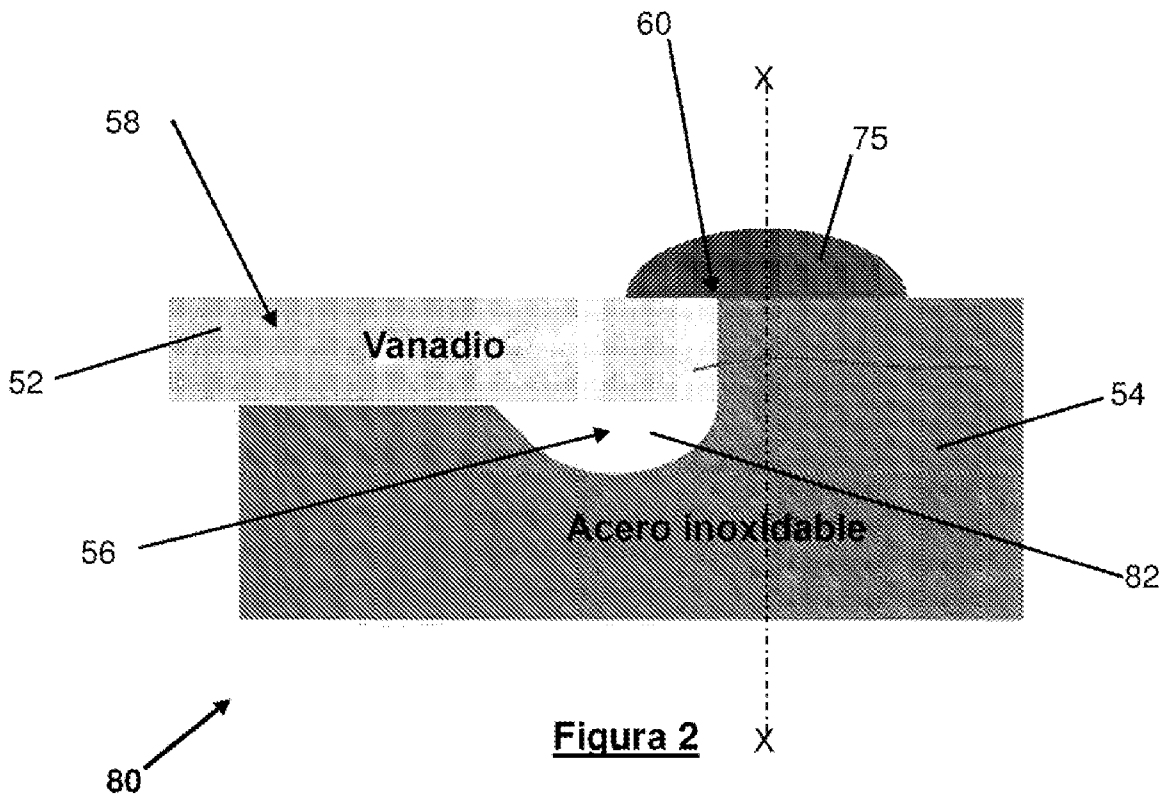


Figura 2

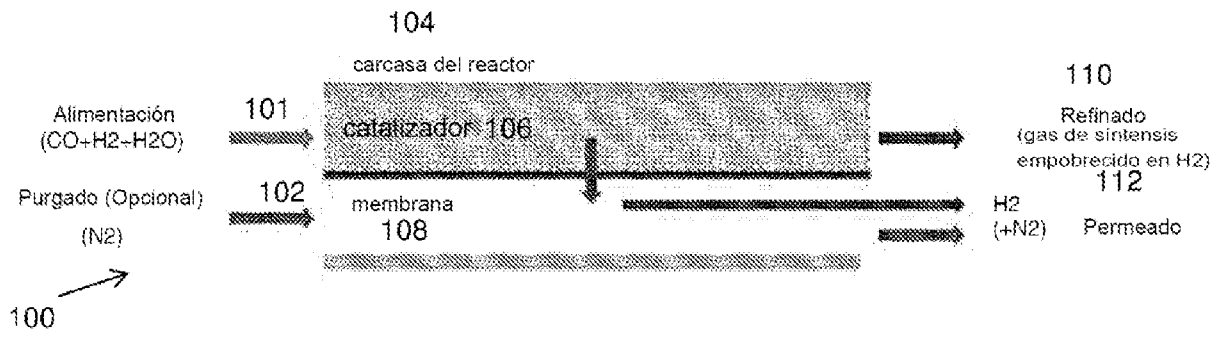


FIGURA 3

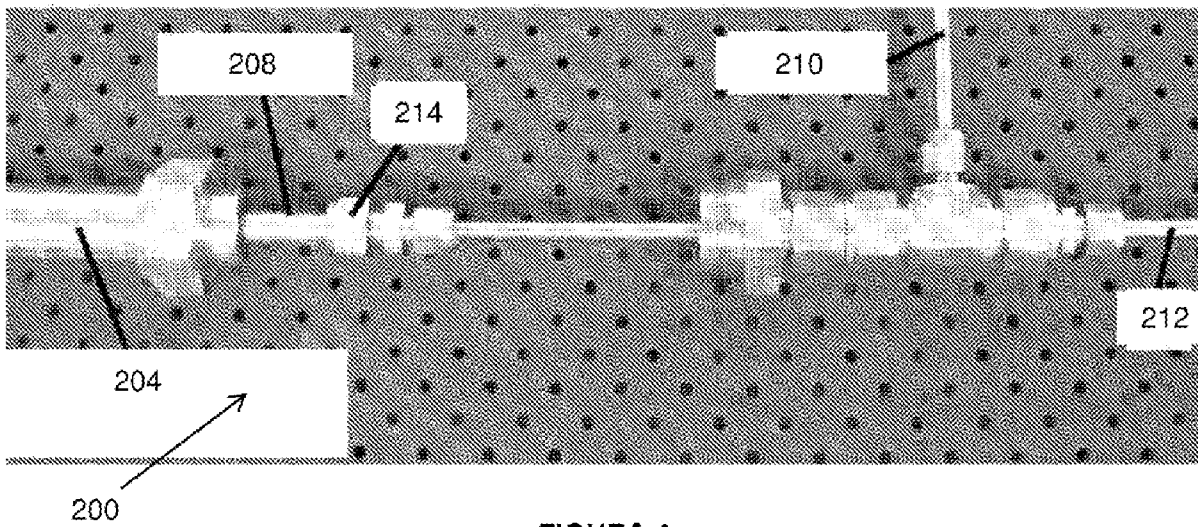


FIGURA 4

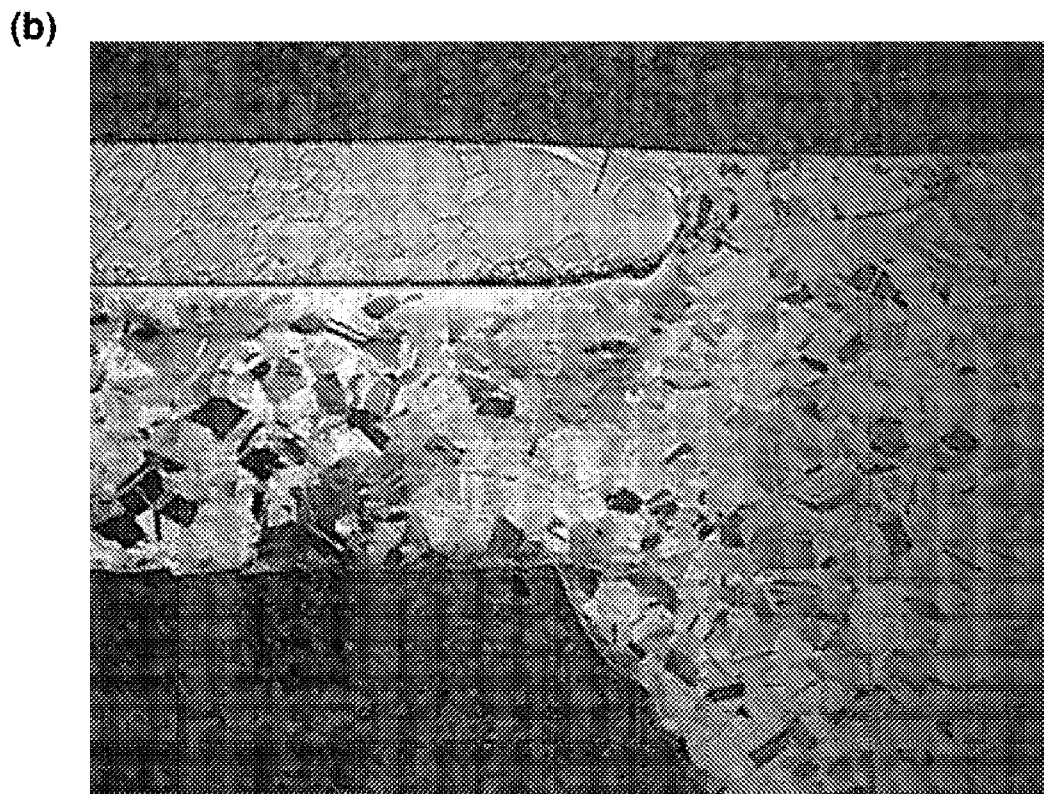
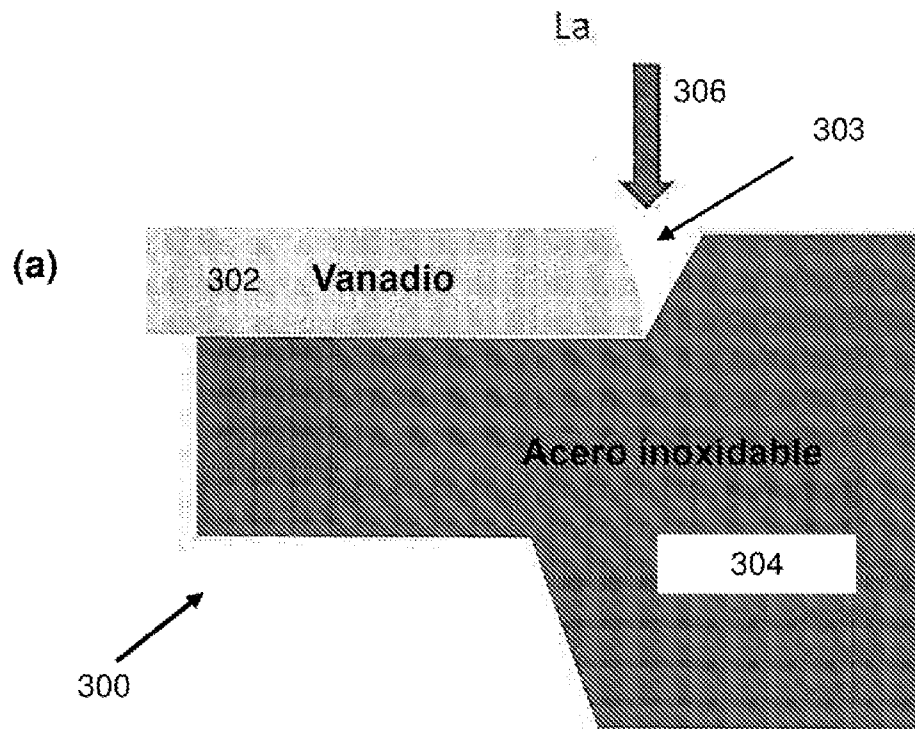
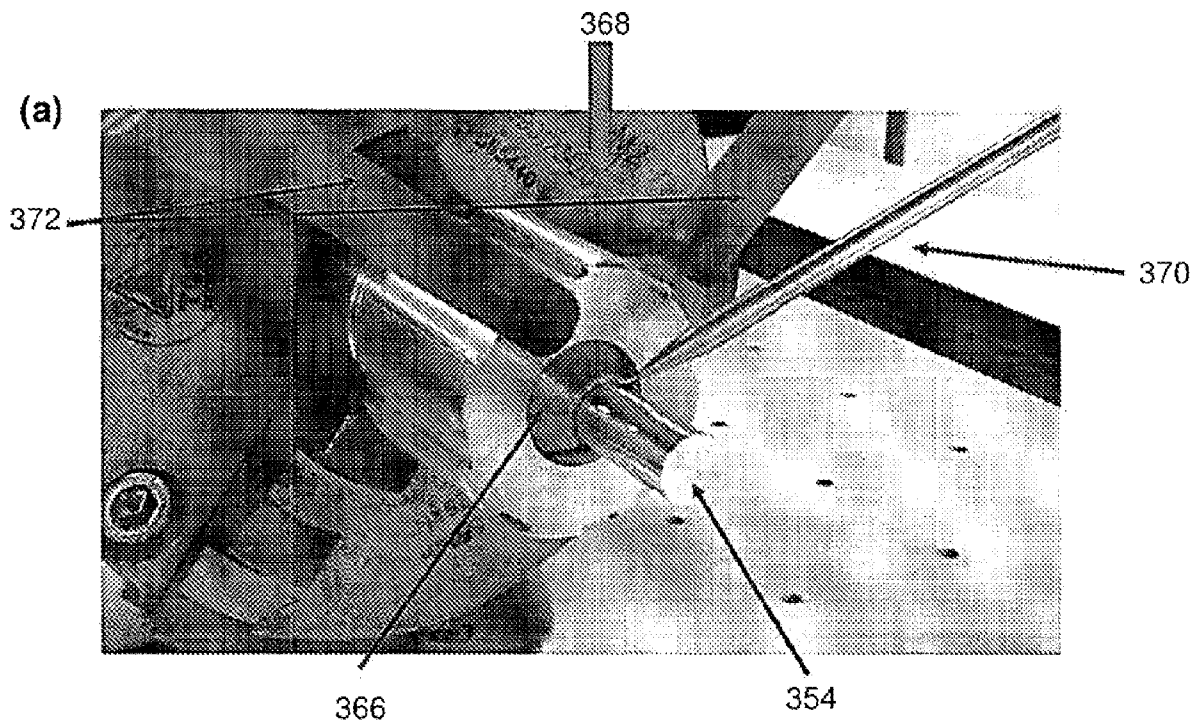


Figura 5



(b)

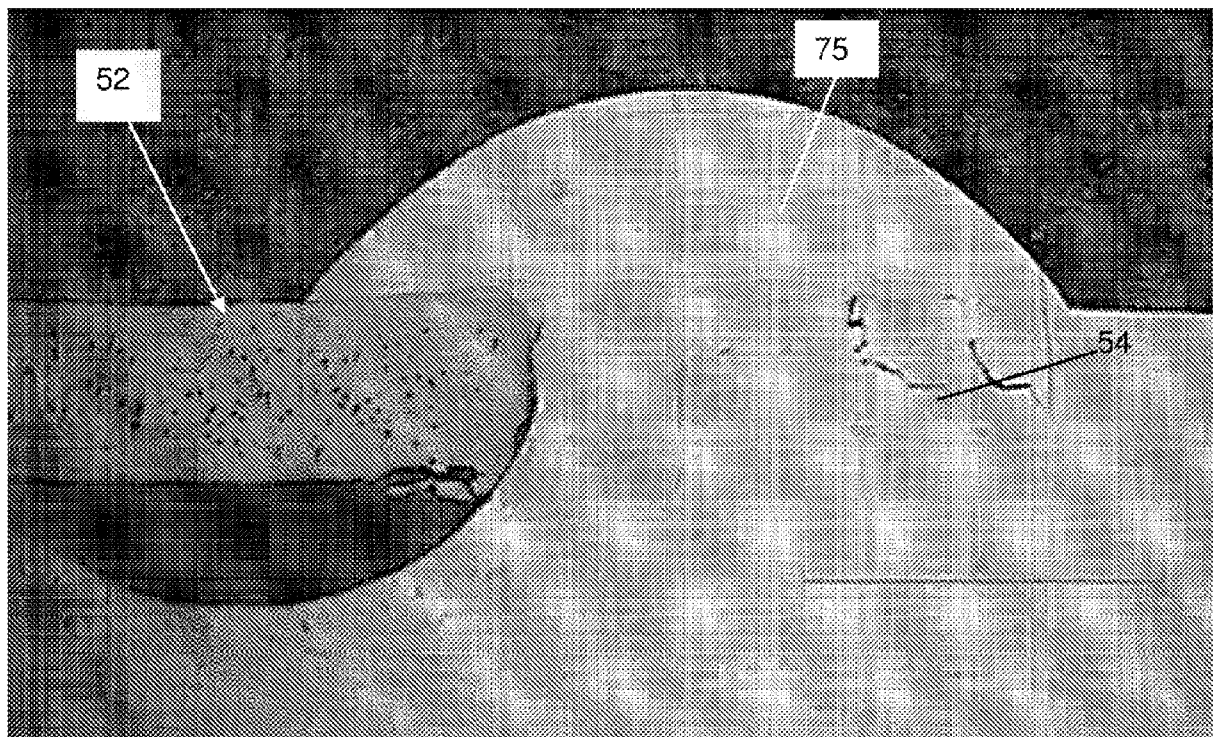


Figura 6A

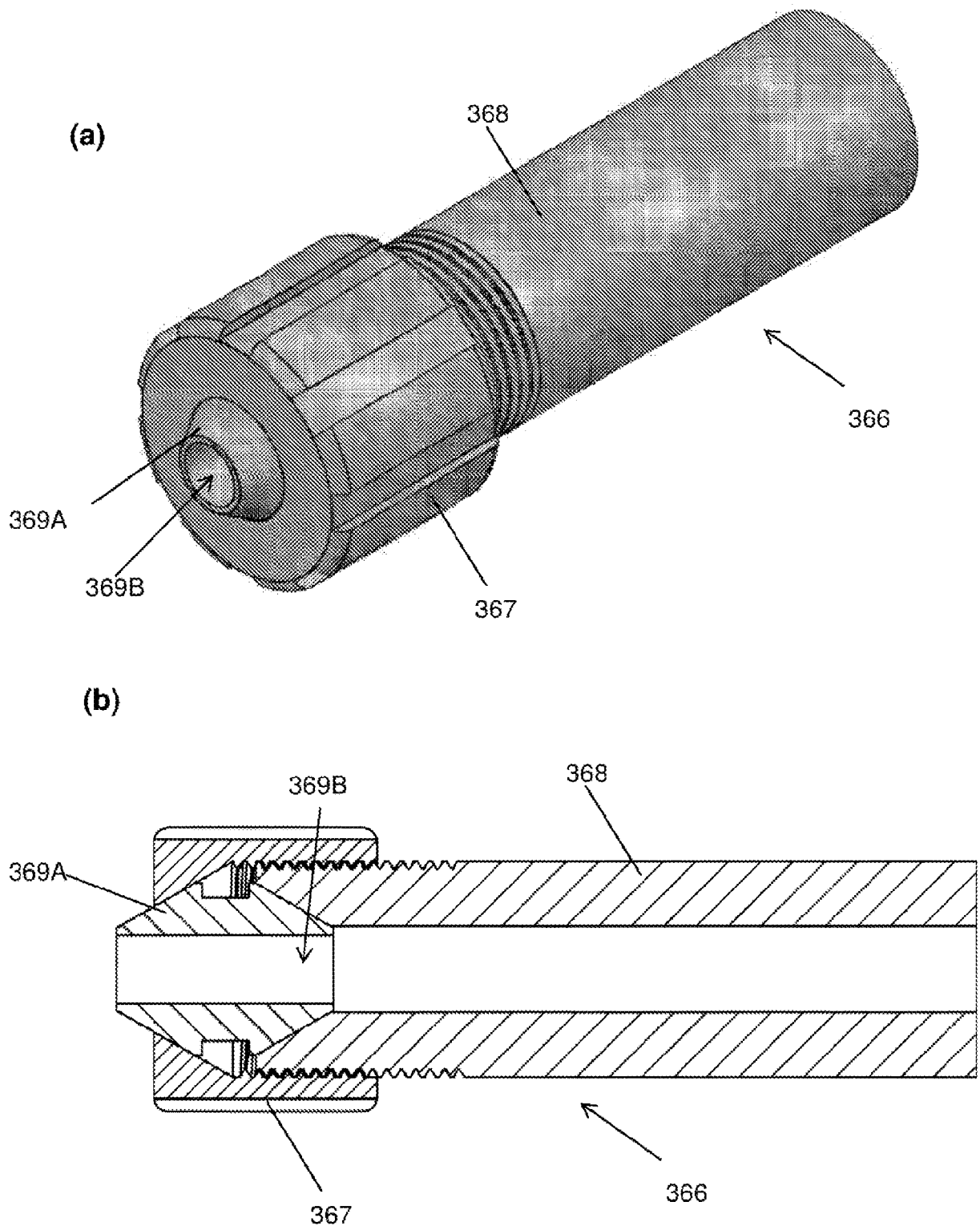


Figura 6B

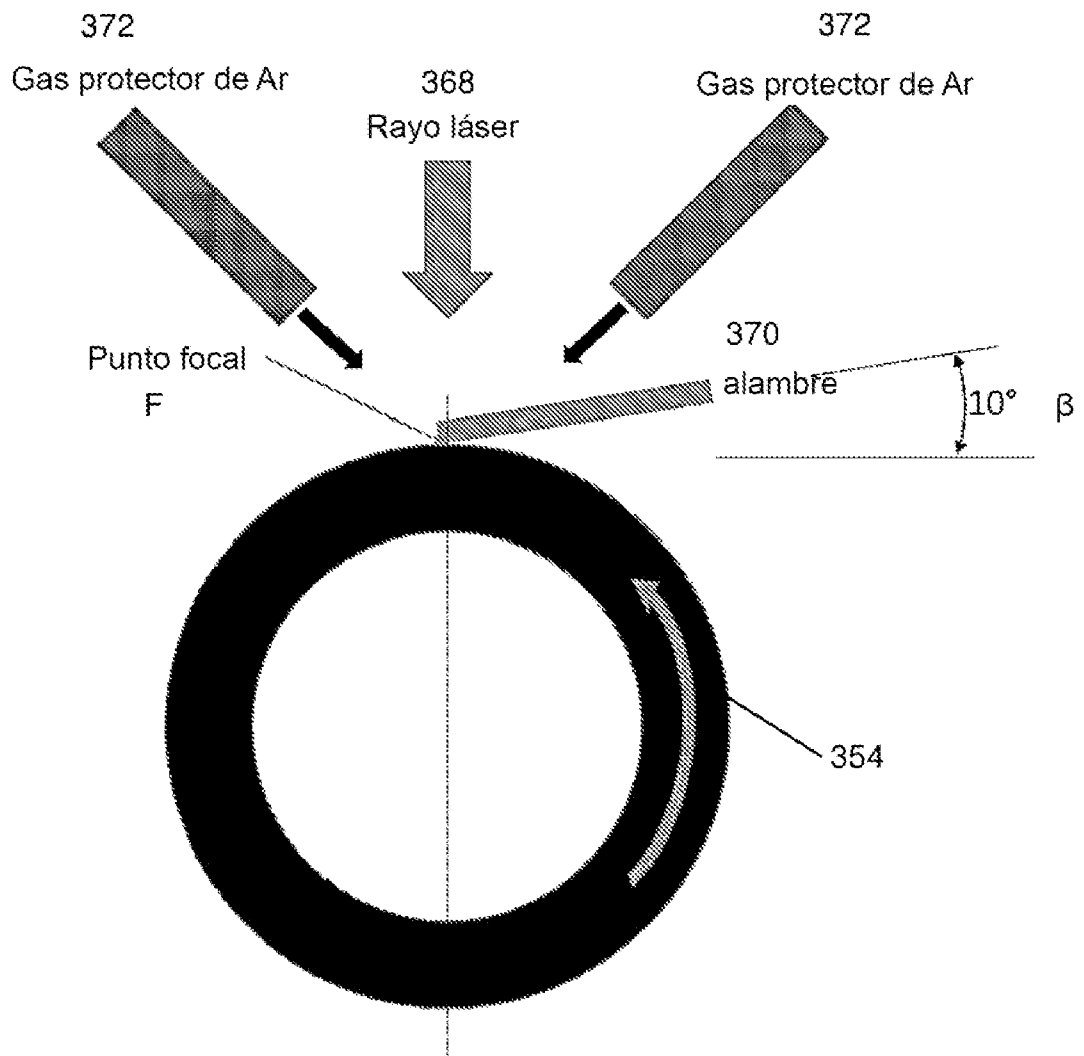


Figura 6C

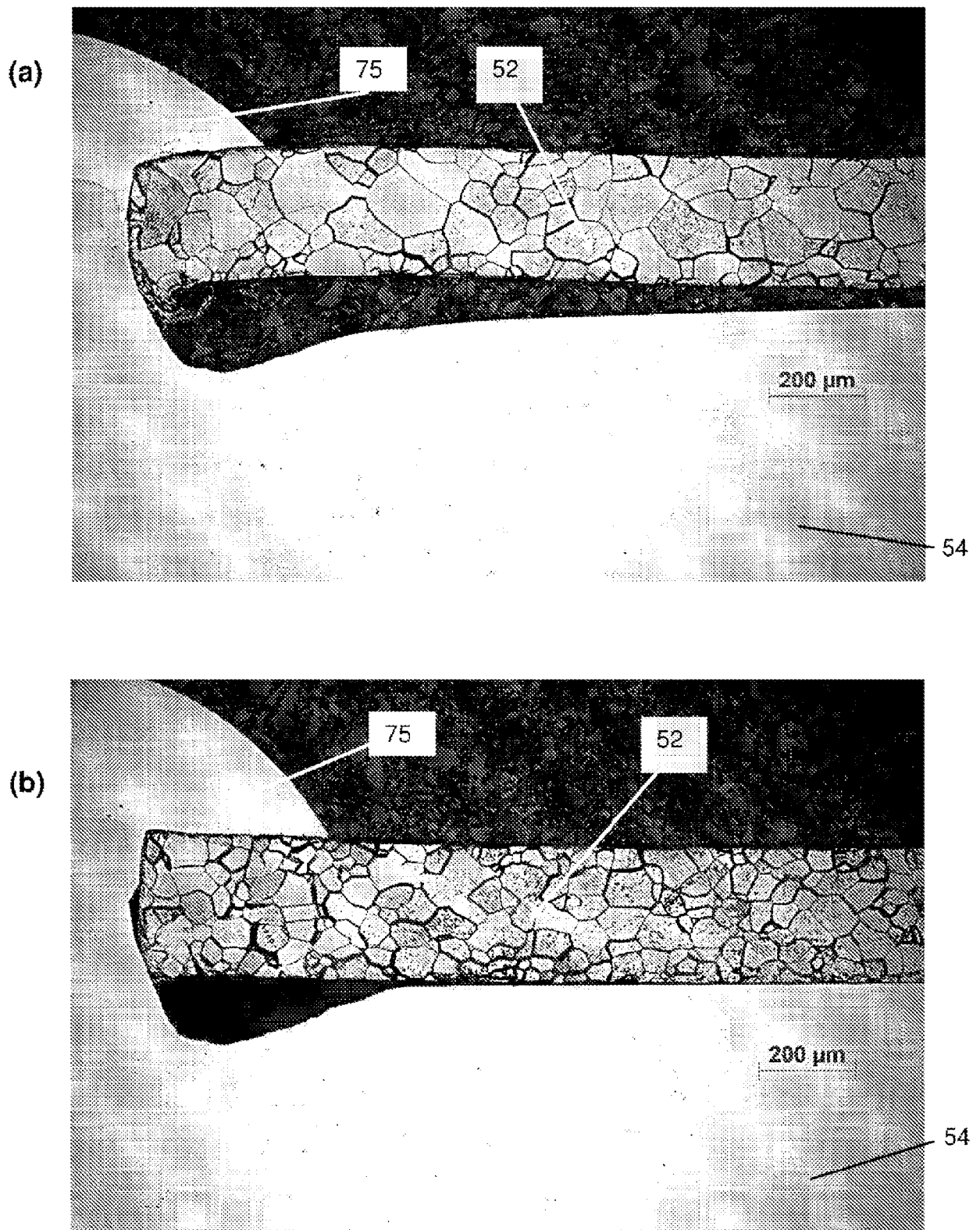


Figura 7

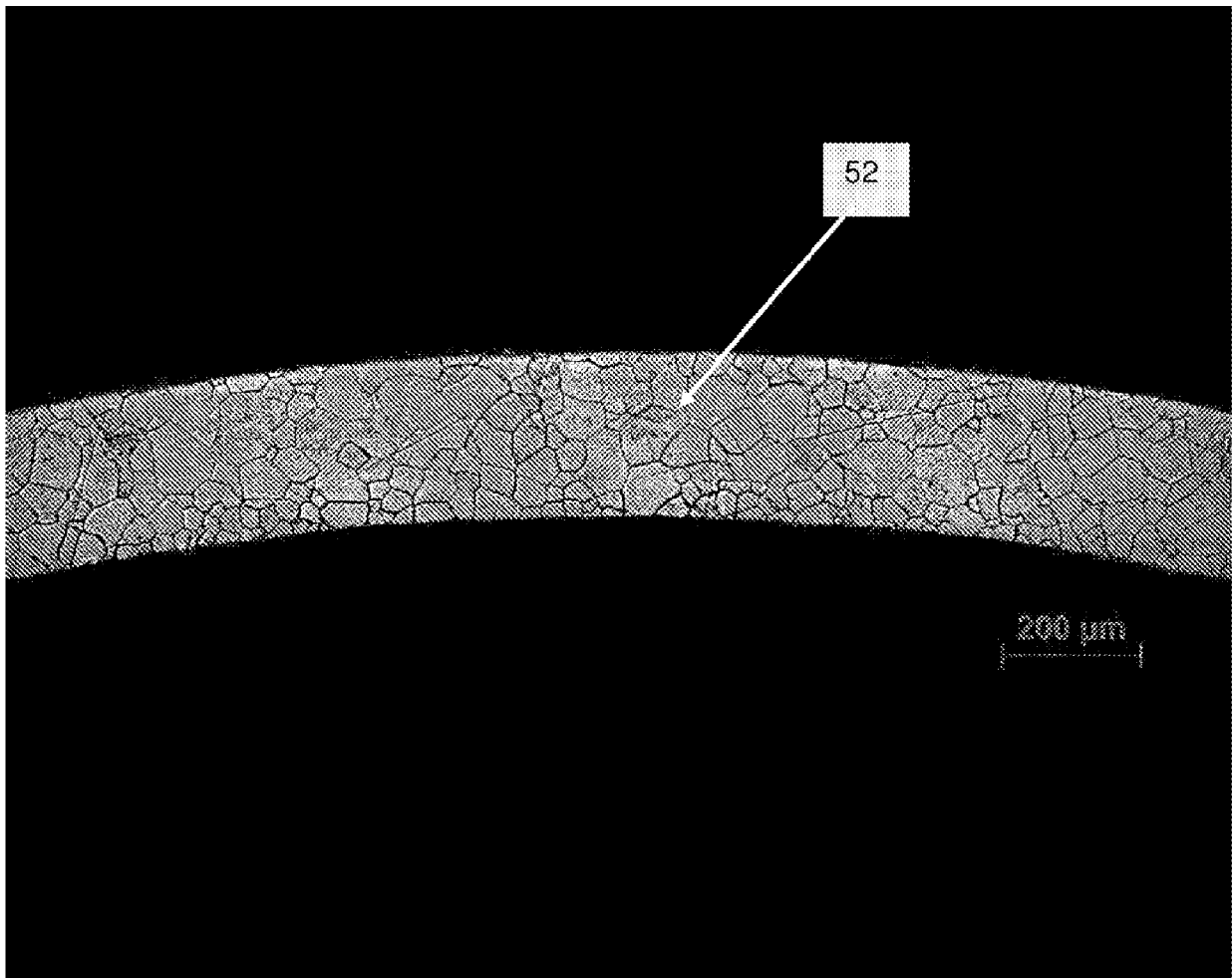


Figura 7 (c)

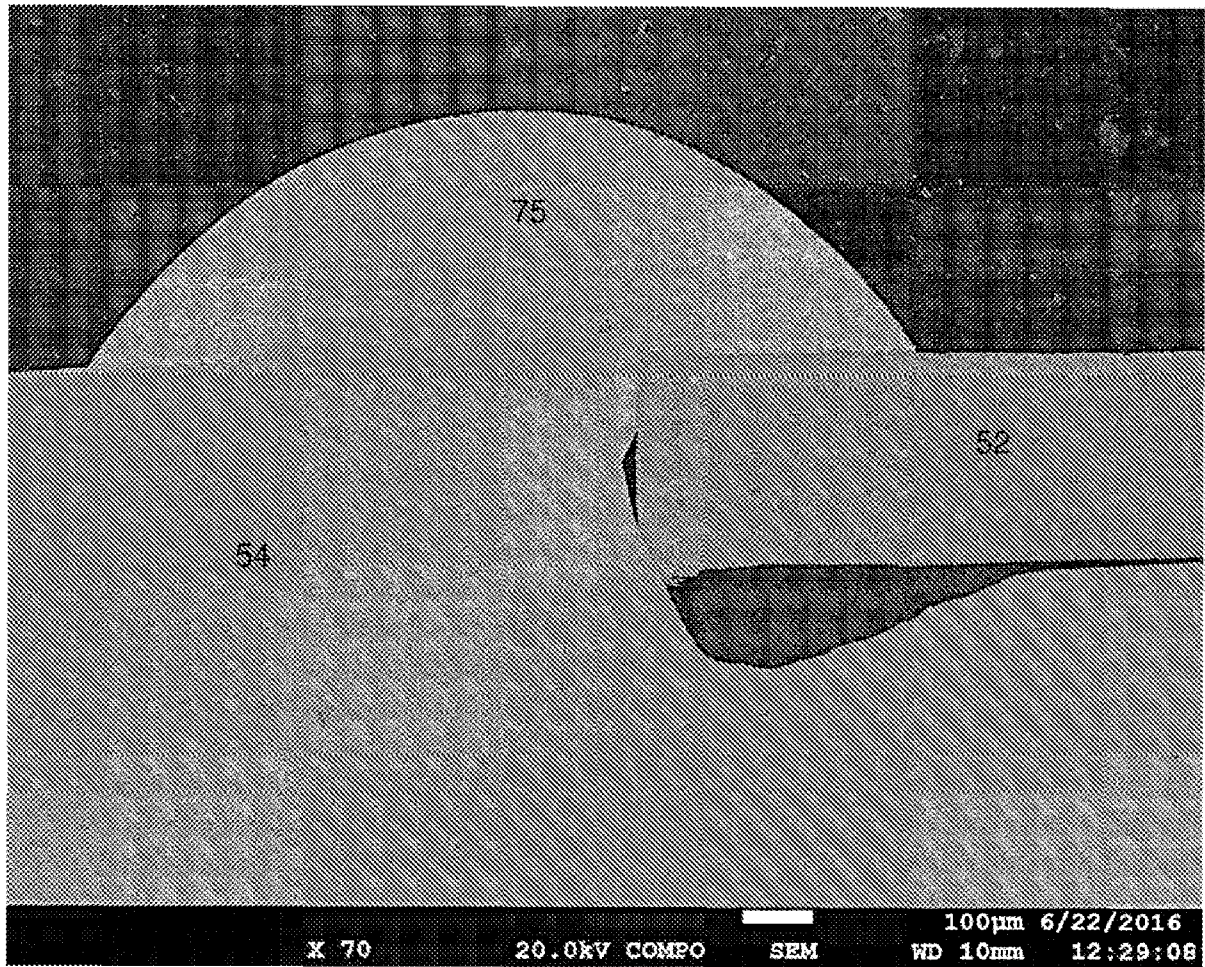


Figura 8

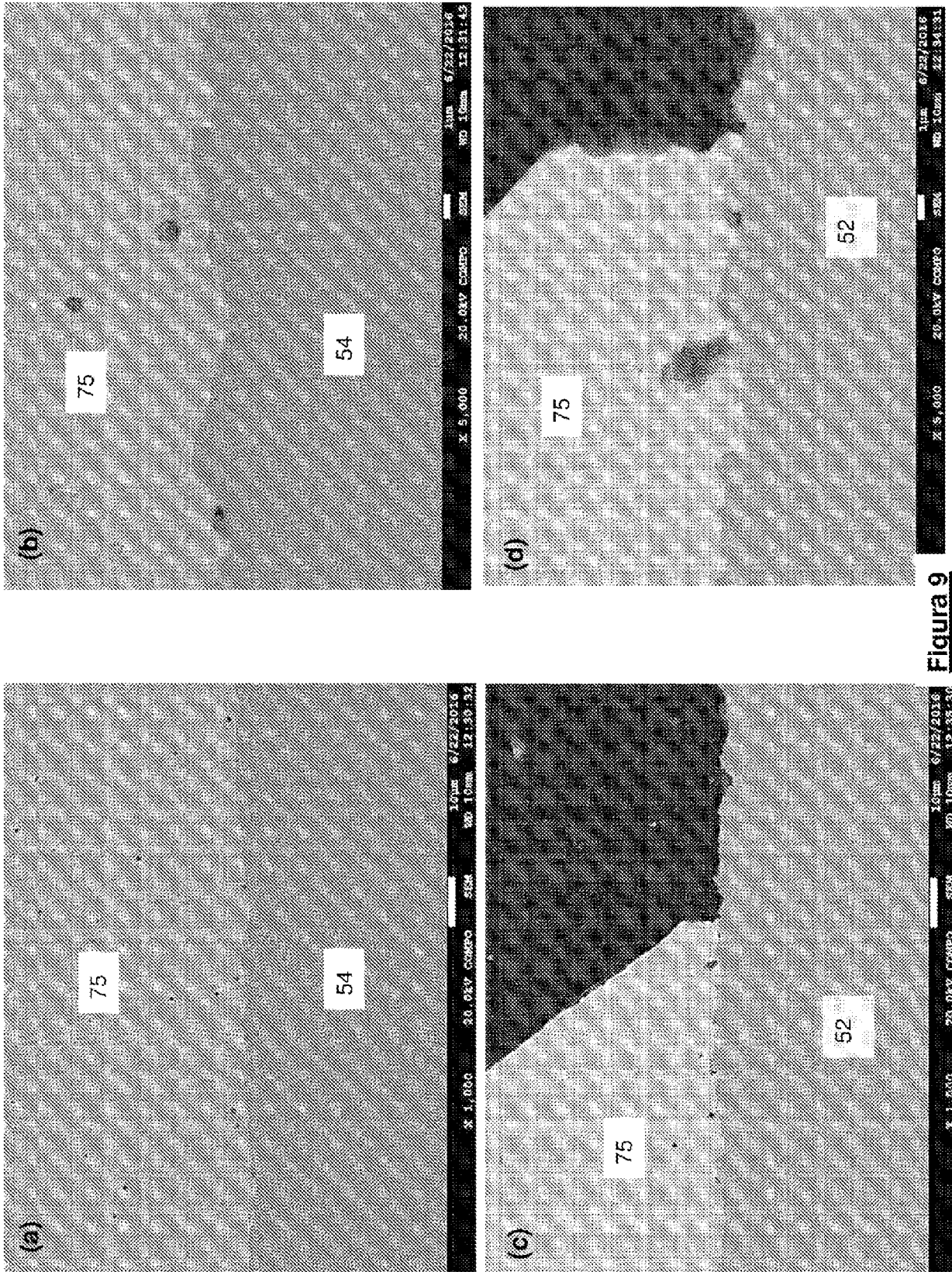


Figure 9

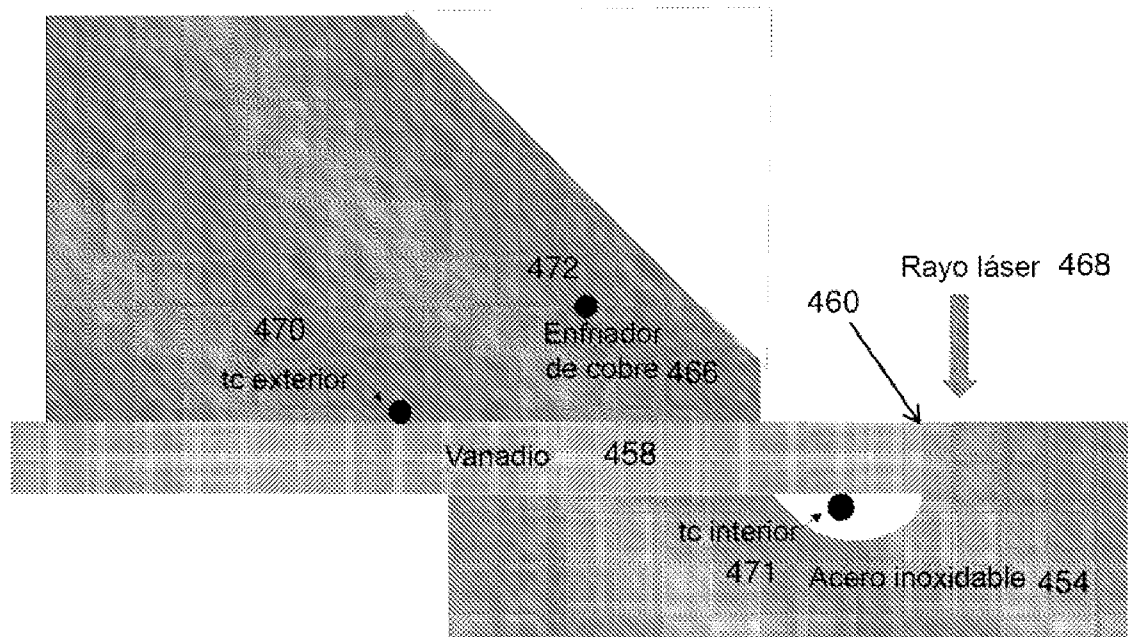


Figura 10A

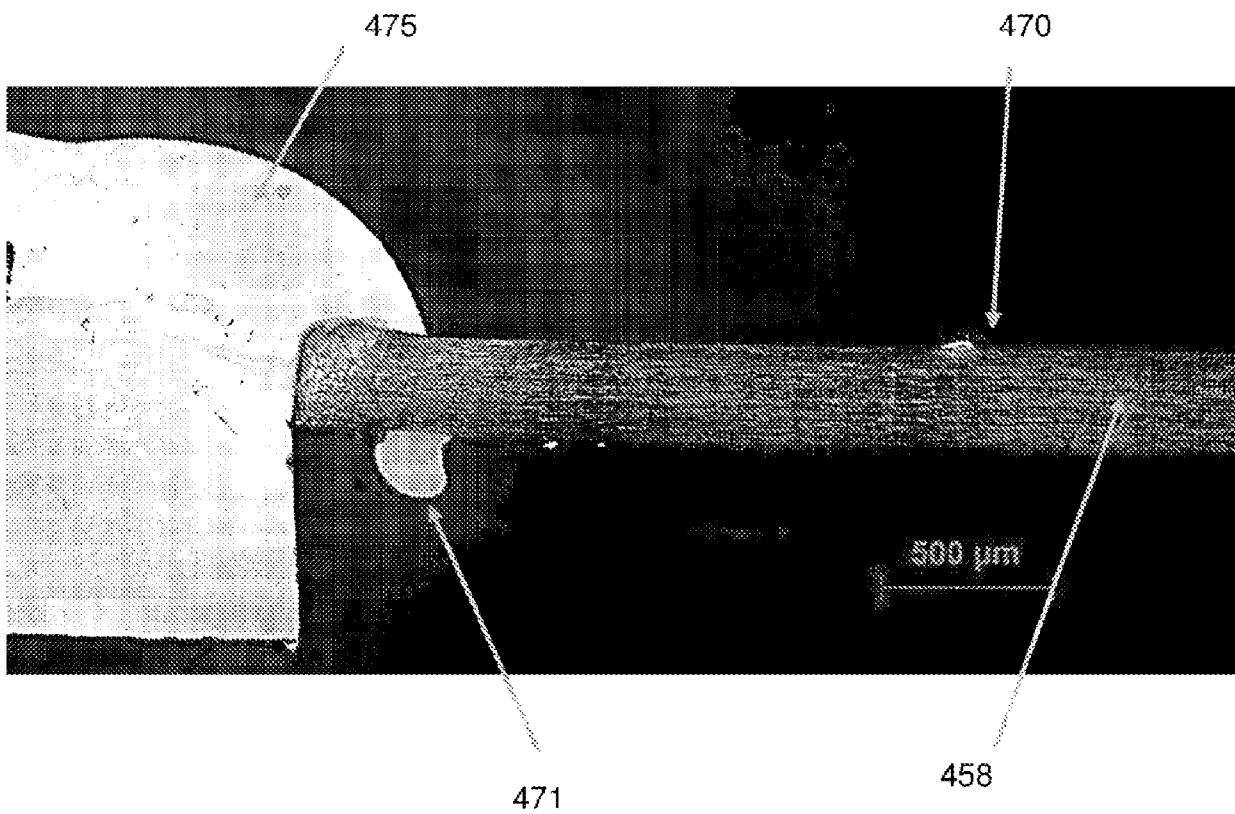


Figura 10B

