



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 119789902 A

(43) 申请公布日 2025. 04. 08

(21) 申请号 202380062665.2

(22) 申请日 2023.07.06

(30) 优先权数据

2022901905 2022.07.07 AU

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2025.02.27

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/AU2023/050624 2023.07.06

(87) PCT国际申请的公布数据

W02024/007057 EN 2024.01.11

(71) 申请人 联邦科学和工业研究组织

地址 澳大利亚澳大利亚首都领地阿克顿

(72) 发明人 D·M·维阿诺 M·兰利

S·爱德华兹 M·A·科扎克

(74) 专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司 11127

专利代理师 刘凯文 徐敏刚

(51) Int.Cl.

B01D 65/00 (2006.01)

B01D 53/22 (2006.01)

B01D 69/04 (2006.01)

B23K 9/00 (2006.01)

B23K 15/00 (2006.01)

B23K 26/20 (2014.01)

C01B 3/50 (2006.01)

F16L 13/013 (2006.01)

F16L 13/02 (2006.01)

F16L 13/04 (2006.01)

权利要求书6页 说明书27页 附图15页

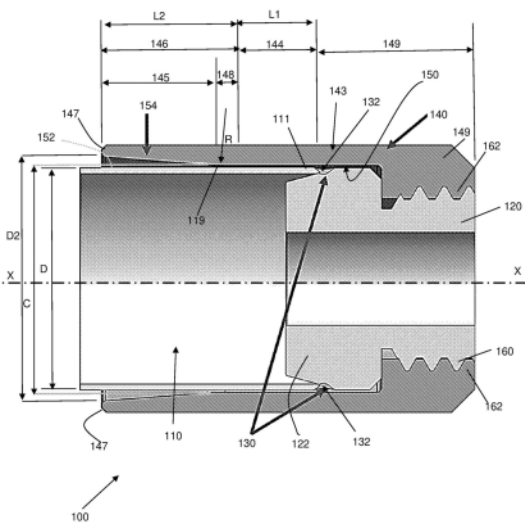
(54) 发明名称

用于将金属氢分离膜联结并密封到金属连接器的装置

(57) 摘要

本发明提供了一种用于将氢分离膜与金属连接器联结并密封在一起的联结和密封装置,所述联结和密封装置包括:金属氢分离膜,所述金属氢分离膜绕纵向轴线安装在所述连接器的连接器结构上或抵靠所述连接器的连接器结构,所述连接器由不同于所述氢分离膜的金属形成,所述氢分离膜具有绕所述纵向轴线的外径(D),所述氢分离膜和所述连接器结构在连接界面处接触,在该连接界面中所述氢分离膜的端面与所述连接器结构的相邻面靠近、基本邻接或重叠;连接部,所述连接部绕所述连接界面连接所述氢分离膜和所述连接器结构;以及限制套环,所述限制套环被构造造成至少从所述连接界面延伸并且相对于所述纵向轴线在所述氢分离膜上方轴向延伸,所述限制套环包括:膨胀区段,所述膨胀区段被构造造成相对于所述纵向轴线在所述氢分离膜上方从限制端轴向延伸至膨胀后直径,所述限制端被构造造成在所述连接界面处或靠近所述连

接界面相对于所述纵向轴线围绕所述氢分离膜延伸,并且具有限定限制直径(C)的内表面,该内表面被构造造成围绕所述氢分离膜的外表面延伸,其中,所述膨胀区段包括过渡区段,该过渡区段从所述限制端延伸并且包括具有至少0.1D的过渡半径的弯曲表面;并且其中,所述膨胀区段包括成角度或弯曲区段,在该区段中所述限制套环的直径从所述限制直径C膨胀到包括至少1.01D的膨胀后直径。



1. 一种用于将氢分离膜与金属连接器联结并密封在一起的联结和密封装置,所述联结和密封装置包括:

金属氢分离膜,所述金属氢分离膜绕纵向轴线安装在所述连接器的连接器结构上或抵靠所述连接器的连接器结构,所述连接器由不同于所述氢分离膜的金属形成,所述氢分离膜具有绕所述纵向轴线的外径(D),所述氢分离膜和所述连接器结构在连接界面处接触,在该连接界面中所述氢分离膜的端面与所述连接器结构的相邻面靠近、基本邻接或重叠;

连接部,所述连接部绕所述连接界面连接所述氢分离膜和所述连接器结构;以及

限制套环,所述限制套环被构造成至少从所述连接界面延伸并且相对于所述纵向轴线在所述氢分离膜上方轴向延伸,所述限制套环包括:

膨胀区段,所述膨胀区段被构造成相对于所述纵向轴线在所述氢分离膜上方从限制端轴向延伸至膨胀后直径,所述限制端被构造成在所述连接界面处或靠近所述连接界面相对于所述纵向轴线围绕所述氢分离膜延伸,并且具有限定限制直径(C)的内表面,该内表面被构造成围绕所述氢分离膜的外表面延伸,

其中,所述膨胀区段包括过渡区段,该过渡区段从所述限制端延伸并且包括具有至少0.1D的过渡半径的弯曲表面;

并且其中,所述膨胀区段包括成角度或弯曲区段,在该区段中所述限制套环的直径从所述限制直径C膨胀到包括至少1.01D的膨胀后直径。

2. 根据权利要求1所述的联结和密封装置,其中,所述限制套环的直径从所述限制直径C以相对于所述纵向轴线的平均膨胀角度膨胀到所述膨胀后直径限制端,所述平均膨胀角度包括小于17.5度的非零角度。

3. 根据权利要求1或2所述的联结和密封装置,其中,所述限制端包括限制区段,所述限制区段被构造成相对于所述纵向轴线在所述氢分离膜上方从所述连接端轴向延伸到所述膨胀区段,所述限制区段具有以所述限制直径围绕所述纵向轴线延伸的内表面,

其中,所述过渡区段从所述限制区段与所述膨胀区段之间的过渡处延伸。

4. 根据权利要求3所述的联结和密封装置,其中,所述限制区段的内表面被构造成与所述氢分离膜的外表面间隔开,优选地基本上平行间隔开。

5. 根据前述权利要求中任一项所述的联结和密封装置,其中,所述氢分离膜具有外径D,并且所述限制直径C包括0.95D至1.05D,优选地0.99D至1.05D,更优选地1D至1.05D。

6. 根据前述权利要求中任一项所述的联结和密封装置,其中,所述限制区段被构造成在所述氢分离膜上方从所述连接界面延伸到所述过渡区段达至少0.25D,优选地0.25D至2D,更优选地0.25D至1.5D,更优选地0.25D至1D。

7. 根据前述权利要求中任一项所述的联结和密封装置,其中,所述膨胀后直径为至少1.02D,优选地至少1.05D,更优选地至少1.1D。

8. 根据从属于权利要求2的前述权利要求中任一项所述的联结和密封装置,其中,所述平均膨胀角度从0.5至6度,优选地从3至5度。

9. 根据前述权利要求中任一项所述的联结和密封装置,其中,所述过渡半径包括从0.1D至10D,优选地从0.5D至5D,更优选地从1D至5D。

10. 根据前述权利要求中任一项所述的联结和密封装置,其中,所述膨胀区段相对于所述纵向轴线延伸至少0.2D。

11. 根据权利要求10所述的联结和密封装置, 其中, 所述膨胀区段相对于所述纵向轴线延伸至少0.3D, 优选地至少0.4D, 更优选地至少0.5D。

12. 根据前述权利要求中任一项所述的联结和密封装置, 其中, 所述氢分离膜的外径(D) 介于2至25mm之间, 优选地介于5至20mm之间, 并且壁厚从0.05至1mm, 优选地从0.1至1mm。

13. 根据前述权利要求中任一项所述的联结和密封装置, 其中, 所述限制套环被构造成在所述氢分离膜的连接界面上方延伸至套环紧固区段, 所述套环紧固区段被构造成紧固到所述连接器的区段上, 所述套环紧固区段包括紧固结构, 所述紧固结构被构造成将所述限制套环互连到所述连接器的配合紧固结构。

14. 根据权利要求13所述的联结和密封装置, 其中, 所述紧固结构包括螺纹连接, 该螺纹连接被构造成配合地紧固到位于所述连接器上的螺纹上。

15. 根据前述权利要求中任一项所述的联结和密封装置, 其中, 所述限制套环还包括端盖, 该端盖被构造成围绕所述连接器形成端部密封。

16. 根据前述权利要求中任一项所述的联结和密封装置, 其中:

所述连接器包括远离所述连接界面纵向延伸的管状延伸部, 并且

所述限制套环包括密封区段, 该密封区段被构造成在所述连接器的所述管状延伸部上方延伸到远端紧固端,

其中, 所述限制套环还包括压缩配件, 该压缩配件被构造成紧固到所述密封区段的所述远端紧固端, 所述压缩配件包括至少一个套圈, 该套圈被构造成当所述压缩配件紧固到所述密封区段的所述远端紧固端上时围绕所述连接器的所述管状延伸部的区段密封。

17. 根据权利要求16所述的联结和密封装置, 其中, 所述至少一个套圈包括石墨套圈。

18. 根据权利要求16或17所述的联结和密封装置, 其中, 所述压缩配件包括密封螺母, 该密封螺母被构造成螺纹紧固到所述密封区段的所述远端紧固端。

19. 根据权利要求16至18中任一项所述的联结和密封装置, 其中, 所述密封区段包括紧固结构, 该紧固结构被构造成将所述限制套环互连到所述连接器的配合紧固结构。

20. 根据前述权利要求中任一项所述的联结和密封装置, 其中, 所述限制套环由以下项中的至少一项组成: 铝、铝合金、钢、不锈钢、镍铬铁合金、黄铜、或它们的组合。

21. 根据前述权利要求中任一项所述的联结和密封装置, 其中, 所述连接器由以下项中的至少一项组成: 钢、不锈钢、镍铬铁合金、黄铜、因科耐尔合金、因科洛伊合金或它们的组合。

22. 根据前述权利要求中任一项所述的联结和密封装置, 其中, 所述氢分离膜包括V族基金属或金属合金, 优选为钒、钽或铌金属或金属合金, 更优选为钒或钒合金。

23. 根据权利要求22所述的联结和密封装置, 其中, 所述氢分离膜包括钒合金, 所述钒合金包括: 钒; 含量大于0至10at%的铝; 以及含量小于0.01at%的Ta, 所述钒合金的延展性大于10%伸长率, 优选地大于11%伸长率。

24. 根据前述权利要求中任一项所述的联结和密封装置, 其中, 所述氢分离膜涂覆有Pd基涂层或Pd-Au基涂层。

25. 根据前述权利要求中任一项所述的联结和密封装置, 其中, 所述氢分离膜是管状的。

26. 根据前述权利要求中任一项所述的联结和密封装置, 其中, 所述氢分离膜的外径(D) 介于2至25mm之间, 优选地介于5至20mm之间, 并且壁厚从0.05至1mm, 优选地从0.1至1mm, 更优选地从0.2至0.8mm, 并且更优选地从0.2至0.5mm。

27. 根据前述权利要求中任一项所述的联结和密封装置, 其中, 所述连接器是管状的。

28. 根据前述权利要求中任一项所述的联结和密封装置, 其中, 所述连接器的壁厚从1至5mm, 优选地从1至3mm, 更优选地从1至2mm。

29. 根据前述权利要求中任一项所述的联结和密封装置, 其中, 所述连接器结构包括倾斜或斜切区段, 所述倾斜或斜切区段被构造成在其上接收所述氢分离膜的端部区段。

30. 根据前述权利要求中任一项所述的联结和密封装置, 其中, 所述连接部包括焊接连接。

31. 根据权利要求30所述的联结和密封装置, 其中, 所述焊接连接包括围绕所述连接界面并且在所述连接界面上方周向延伸的连续焊缝。

32. 根据权利要求30或31所述的联结和密封装置, 其中, 所述焊接连接包括激光焊接连接、电子束焊接连接或电弧焊接连接。

33. 一种将氢分离膜联结并密封到金属连接器的方法, 所述方法包括:

将金属氢分离膜的端部区段安装在连接器的连接器结构上或抵靠连接器的连接器结构安装, 所述连接器由不同于所述氢分离膜的金属形成, 所述氢分离膜具有绕所述纵向轴线的外径(D), 所述氢分离膜和所述连接器结构在连接界面处接触, 在该连接界面中所述氢分离膜的端面与所述连接器结构的相邻面靠近、基本邻接或重叠;

将所述氢分离膜联结到所述连接器结构, 以通过所述连接界面将所述氢分离膜联结并密封到所述连接器; 以及

将限制套环定位在所述氢分离膜上方以至少从所述连接界面延伸并且相对于所述纵向轴线在所述氢分离膜上方轴向延伸,

其中, 所述限制套环包括: 膨胀区段, 所述膨胀区段被构造成相对于所述纵向轴线在所述氢分离膜上方从限制端轴向延伸至膨胀后直径, 所述限制端被构造成在所述连接界面处或靠近所述连接界面相对于所述纵向轴线围绕所述氢分离膜延伸, 并且具有有限限制直径(C) 的内表面, 该内表面被构造成围绕所述氢分离膜的外表面延伸; 所述膨胀区段包括过渡区段, 该过渡区段从所述限制端延伸并且包括具有至少0.1D的过渡半径的弯曲表面;

并且其中, 所述膨胀区段包括成角度或弯曲区段, 在该区段中所述限制套环的直径从所述限制直径C膨胀到包括至少1.01D的膨胀后直径。

34. 根据权利要求33所述的方法, 所述方法使用根据权利要求1至32中任一项所述的联结和密封装置。

35. 根据权利要求33或34所述的方法, 其中, 所述连接器包括远离所述连接界面纵向延伸的管状延伸部, 并且所述限制套环包括密封区段, 该密封区段被构造成在所述连接器的所述管状延伸部上方延伸到远端紧固端, 并且

所述方法还包括:

将压缩配件紧固到所述密封区段的所述远端紧固端, 所述压缩配件包括至少一个套圈, 该套圈在所述压缩配件紧固到所述密封区段的所述远端紧固端上时围绕所述连接器的所述管状延伸部的区段密封。

36. 根据权利要求35所述的方法, 其中, 所述至少一个套圈包括石墨套圈。

37. 根据权利要求33至36中任一项所述的方法, 其中, 所述压缩配件包括密封螺母, 该密封螺母被构造成螺纹紧固至所述密封区段的所述远端紧固端。

38. 根据权利要求33至37中任一项所述的方法, 其中, 所述连接器由以下项中的至少一项组成: 钢、不锈钢、镍铬铁合金、黄铜、因科耐尔合金、因科洛伊合金或它们的组合。

39. 根据权利要求33至38中任一项所述的方法, 其中, 所述氢分离膜是管状的, 并且所述连接器是管状的。

40. 根据权利要求33至39中任一项所述的方法, 其中, 所述氢分离膜通过所述连接界面焊接至所述连接器。

41. 根据权利要求40所述的方法, 其中, 所述焊接包括围绕所述连接界面并且在所述连接界面上方周向延伸的连续焊缝。

42. 根据权利要求40或41所述的方法, 其中, 所述焊接包括激光焊接连接、电子束焊接连接或电弧焊接连接。

43. 一种氢分离膜系统, 所述氢分离膜系统包括使用根据权利要求1至32中任一项所述的联结和密封装置联结并密封到连接器结构的氢分离膜。

44. 一种氢分离膜限制套环, 所述氢分离膜限制套环被构造成在氢分离膜上方延伸, 所述限制套环被构造成从所述氢分离膜与连接器之间的连接界面延伸并且在所述氢分离膜上方延伸, 所述限制套环具有纵向轴线并且包括:

膨胀区段, 所述膨胀区段被构造成相对于所述纵向轴线在所述氢分离膜上方从限制端轴向延伸至膨胀后直径, 所述限制端被构造成在所述连接界面处或靠近所述连接界面相对于所述纵向轴线围绕所述氢分离膜延伸, 并且具有限定限制直径(C)的内表面, 该内表面被构造成围绕所述氢分离膜的外表面延伸,

其中, 所述膨胀区段包括过渡区段, 该过渡区段从所述限制端延伸并且包括具有至少0.1C的过渡半径的弯曲表面,

并且其中, 所述膨胀区段包括从所述过渡区段延伸的成角度或弯曲区段, 在该区段中:

所述限制套环的直径从所述限制直径以相对于所述成角度或弯曲区段的所述纵向轴线的平均膨胀角度膨胀到所述膨胀后直径, 所述平均膨胀角度包括小于17.5度的非零角度, 并且所述膨胀后直径包括至少1.01C。

45. 根据权利要求44所述的限制套环, 其中, 所述膨胀区段相对于所述纵向轴线延伸至少0.2C。

46. 根据权利要求44或45所述的限制套环, 其中, 所述限制端包括限制区段, 该限制区段被构造成相对于所述纵向轴线在所述氢分离膜上方从所述连接端轴向延伸到所述膨胀区段, 所述限制区段具有以所述限制直径C围绕所述纵向轴线延伸的内表面,

其中, 所述过渡区段从所述限制区段与所述膨胀区段之间的过渡处延伸。

47. 根据权利要求44至46中任一项所述的限制套环, 其中, 所述氢分离膜具有外径D, 并且所述限制直径C包括0.95D至1.05D, 优选地0.99D至1.05D, 更优选地1D至1.05D。

48. 根据权利要求44至47中任一项所述的限制套环, 其中, 所述限制区段被构造成在所述氢分离膜上方从所述连接界面延伸到所述过渡区段达至少0.25C, 优选地0.25C至2C, 更优选地0.25C至1.5C, 更优选地0.25C至1C。

49. 根据权利要求44至48中任一项所述的限制套环, 其中, 所述膨胀后直径为至少1.02C, 优选地至少1.05C, 更优选地至少1.1C。

50. 根据权利要求44至49中任一项所述的限制套环, 其中, 所述平均膨胀角度从0.5至6度, 优选地从3至5度。

51. 根据权利要求44至50中任一项所述的限制套环, 其中, 所述过渡半径包括从0.1C至10C, 优选地从0.5C至5C, 更优选地从1C至5C。

52. 根据权利要求44至51中任一项所述的限制套环, 其中, 所述膨胀区段相对于所述纵向轴线延伸至少0.3C, 优选地至少0.4C, 更优选地至少0.5C。

53. 根据权利要求44至52中任一项所述的限制套环, 其中, 所述限制套环包括套环紧固区段, 所述套环紧固区段被构造成紧固到所述连接器的区段上, 所述套环紧固区段包括紧固结构, 所述紧固结构被构造成将所述限制套环互连到所述连接器的配合紧固结构。

54. 根据权利要求53所述的限制套环, 其中, 所述紧固结构包括螺纹连接, 该螺纹连接被构造成配合地紧固到位于所述连接器上的螺纹上。

55. 根据权利要求44至54中任一项所述的限制套环, 其中, 所述限制套环还包括端盖, 该端盖被构造成围绕所述连接器形成端部密封。

56. 根据权利要求44至55中任一项所述的限制套环, 所述限制套环还包括:
密封区段, 该密封区段被构造成在所述连接器上方延伸到远端紧固端; 以及
压缩配件, 该压缩配件被构造成紧固到所述密封区段的所述远端紧固端, 所述压缩配件包括至少一个套圈, 该套圈被构造成当所述压缩配件紧固到所述密封区段的所述远端紧固端上时围绕所述连接器的区段密封。

57. 根据权利要求56所述的限制套环, 其中, 所述至少一个套圈包括石墨套圈。

58. 根据权利要求56或57所述的限制套环, 其中, 所述压缩配件包括密封螺母, 该密封螺母被构造成螺纹紧固至所述密封区段的所述远端紧固端。

59. 根据权利要求56至58中任一项所述的限制套环, 其中, 所述密封区段包括紧固结构, 该紧固结构被构造成将所述限制套环互连到所述连接器的配合紧固结构。

60. 根据权利要求44至59中任一项所述的限制套环, 其中, 所述限制套环包括管状构造, 优选地为基本上圆柱形的构造。

61. 根据权利要求44至60中任一项所述的限制套环, 其中, 所述限制套环由以下项中的至少一项组成: 铝、铝合金、钢、不锈钢、镍铬铁合金、黄铜、或它们的组合。

62. 一种氢分离膜限制套环, 当用在氢分离膜与金属连接器之间的接头上方时, 所述限制套环被构造成从所述氢分离膜与连接器之间的连接界面延伸并且在所述氢分离膜上方延伸, 所述限制套环具有纵向轴线并且包括:

膨胀区段, 所述膨胀区段被构造成相对于所述纵向轴线在所述氢分离膜上方从限制端轴向延伸至膨胀后直径, 所述限制端被构造成在所述连接界面处或靠近所述连接界面相对于所述纵向轴线围绕所述氢分离膜延伸, 并且具有限定限制直径(C)的内表面, 该内表面被构造成围绕所述氢分离膜的外表面延伸,

其中, 所述膨胀区段包括过渡区段, 该过渡区段从所述限制端延伸并且包括具有至少0.1C的过渡半径的弯曲表面,

并且其中, 所述膨胀区段包括从所述过渡区段延伸的成角度或弯曲区段, 在该区段中:

所述限制套环的直径从所述限制直径膨胀到包括至少1.01C的所述膨胀后直径。

63.一种将氢分离膜联结并密封到金属连接器的方法,所述方法包括:

将金属氢分离膜的端部区段安装在连接器的连接器结构上或抵靠连接器的连接器结构安装,所述连接器由不同于所述氢分离膜的金属形成,所述氢分离膜具有绕所述纵向轴线的外径(D),所述氢分离膜和所述连接器结构在连接界面处接触,在该连接界面中所述氢分离膜的端面与所述连接器结构的相邻面靠近、基本邻接或重叠;

将所述氢分离膜联结到所述连接器结构,以通过所述连接界面将所述氢分离膜联结并密封到所述连接器;以及

将根据权利要求44至62中任一项所述的限制套环定位在所述氢分离膜上方以至少从所述连接界面延伸并且相对于所述纵向轴线在所述氢分离膜上方轴向延伸。

用于将金属氢分离膜联结并密封到金属连接器的装置

[0001] 优先权交叉引用

[0002] 本申请要求于2022年7月7日提交的澳大利亚临时专利申请No. 2022901905的优先权,该申请的内容应理解为通过此引用并入本说明书中。

技术领域

[0003] 本发明总体涉及用于将金属氢分离膜联结并密封到金属连接器的装置。本发明特别适用于将钒基管状膜联结并密封到不锈钢气体配件。然而,应当理解,本发明可以用于将任何金属类型的氢分离膜联结并密封到任何类型的金属配件或主体。

背景技术

[0004] 下面对本发明背景的讨论旨在帮助理解本发明。然而,应当理解,该讨论并不承认或认可所提及的任何材料在本申请的优先权日时已经公布、已知或属于公知常识的一部分。

[0005] 氢气(H_2)在自然界中并不丰富,在工业实践中,它是通过转化诸如煤、石油或天然气之类的碳氢化合物燃料、通过分解氨(NH_3)或通过电化学分解水而产生的。这些生产路线中的每一种都会产生含有 H_2 和未反应的进料气体(例如 CH_4 、 H_2O 、 NH_3)以及诸如 CO_2 、 CO 和 N_2 之类的副产品的不纯气流。对于许多应用来说,必须将 H_2 从该混合气流中分离出来。

[0006] 基于膜的分离技术可用于从混合气流中分离 H_2 。广义上讲,膜是一种近二维的结构,其对一种物质可选择性地渗透。在气体分离的背景下,膜允许一种物质选择性地渗透(H_2),同时阻止其他物质(例如 CO 、 CO_2 、 H_2O 、 N_2 等)。氢选择性膜可以由无机、金属或陶瓷材料创建,每种材料都具有特征性的氢吞吐量、操作温度和选择性。

[0007] 钯是最著名的合金膜材料,能够在300至600°C之间渗透氢气,同时耐受诸如 CO 和 H_2O 之类的合成气物质。然而,钯的高成本(100至130澳元/克钯(2022年5月))促使研究工作转向最大限度地减少钯的消耗,最显著的方式是通过与较便宜的金属合金化,以及通过在具有非常细小孔隙的支撑结构上沉积非常薄(<5微米)的层来最小化厚度。

[0008] 许多其他金属也表现出非常高的氢渗透率,最显著的是钒、钛、钼、铌和锆。在400°C时,这些金属的氢渗透率比钯高出大约两个数量级,而且原材料价格明显更低。在这些金属中,钒的合金化范围最广,这意味着它具有最广泛的改变合金性质的范围以满足钒基膜的需求。申请人的美国专利公布号US20150368762A1中教导了钒基膜的一个示例。

[0009] 钒基膜通常与另一管或管道连接并密封,为提取的 H_2 提供流路,并防止非 H_2 气体物质通过膜。膜与连接件的密封/联结对于成功应用V基膜技术从含氢的混合气体进料中分离高纯度氢气至关重要。在这方面,适用于燃料电池电动车辆(FCEV)的高纯度氢气要求达到ISO 14687标准规定的>99.97%的纯度,以及诸如 NH_3 和 N_2 之类的单个气体物质的最大限值。密封失效会导致氢气产品受到污染,这意味着膜不再“适用于”生产高纯度氢气。

[0010] 用于管状钒基膜的一种连接和密封技术是利用V基膜与金属配件(例如端盖或连接配件)之间的钎焊或焊接连接。国际专利出版物No. W02019000026A1中教导了将钒基膜联

结到金属配件的装置的一个示例,该专利出版物教导了一种将钒基膜联结并密封到金属连接器的钎焊技术,其中使用填充物或钎焊金属在钒基膜与连接器之间在连接界面上方形成填充物金属的桥接区段。

[0011] V.N.Alimov,I.V.Bobylev,A.O.Busnyuk,S.N.Kolgatin,S.R.Kuzenov,E.Yu.Peredistov,A.I.Livshits.International Journal of Hydrogen Energy,Volume 43,Issue 29,19July 2018,Pages 13318-13327中教导了将钒基膜与金属配件联结在一起的焊接装置的示例。所示的装置似乎使用了小的桥接套环,该桥接套环放置在钒基膜和邻接的金属配件上方,然后将其密封(例如电弧焊接),以将钒基膜联结到邻接的金属配件。

[0012] 然而,与不含氢的环境条件相比,钒基氢分离膜管在常规操作温度和压力下氢化时,可以具有约达+5%的线性(尺寸)膨胀,并且可以具有约达+15%的体积膨胀。其他第5族金属也具有相似的氢化膨胀性质。上述任何一种联结装置都不能充分考虑这些类型的金属氢分离膜在暴露于氢气时的线性和体积膨胀以及可能影响密封接头周围的密封和联结的完整性的应变和应力。在每种情况下,钎焊或焊接接头均未受到保护以免受到靠近该接头的金属氢分离膜的体积膨胀。

[0013] 因此,期望提供一种改进的和/或替代的方法来将钒或钒合金基管状膜连接并密封到相邻的金属管或管道。

发明内容

[0014] 本发明提供了包括用于将金属氢分离膜与金属配件(例如不锈钢配件)联结并密封在一起的限制套环的联结和密封装置、关联方法、以及氢分离膜限制套环。

[0015] 本发明的第一方面提供了一种用于将氢分离膜与金属连接器联结并密封在一起的联结和密封装置,所述联结和密封装置包括:

[0016] 金属氢分离膜,所述金属氢分离膜绕纵向轴线安装在所述连接器的连接器结构上或抵靠所述连接器的连接器结构,所述连接器由不同于所述氢分离膜的金属形成,所述氢分离膜具有绕所述纵向轴线的外径(D),所述氢分离膜和所述连接器结构在连接界面处接触,在该连接界面中所述氢分离膜的端面与所述连接器结构的相邻面靠近、基本邻接或重叠;

[0017] 连接部,所述连接部绕所述连接界面连接所述氢分离膜和所述连接器结构;以及

[0018] 限制套环,所述限制套环被构造成至少从所述连接界面延伸并且相对于所述纵向轴线在所述氢分离膜上方轴向延伸,所述限制套环包括:

[0019] 膨胀区段,所述膨胀区段被构造成相对于所述纵向轴线在所述氢分离膜上方从限制端轴向延伸至膨胀后直径,所述限制端被构造成在所述连接界面处或靠近所述连接界面相对于所述纵向轴线围绕所述氢分离膜延伸,并且具有限定限制直径(C)的内表面,该内表面被构造成围绕所述氢分离膜的外表面延伸,

[0020] 其中,所述膨胀区段包括过渡区段,该过渡区段从所述限制端延伸,该过渡区段包括具有至少0.1D的过渡半径的弯曲表面,

[0021] 并且其中,所述膨胀区段包括成角度或弯曲区段,在该区段中所述限制套环的直径从所述限制直径膨胀到包括至少1.01D的膨胀后直径。

[0022] 发明人发现,金属氢分离膜与连接器之间的连接本身可能容易失效(导致泄漏),

并且可能不像期望的那样能够适应膜氢化的变化。本发明第一方面的联结和密封装置被设计成约束金属氢分离(氢选择性)管状膜在暴露于氢气时在氢分离膜与连接器之间的连接接头处或靠近氢分离膜与连接器之间的连接接头的体积膨胀。这种联结和密封装置的限制套环具有膨胀区段,该膨胀区段从膨胀区段的限制端处的限制直径过渡到更大的膨胀后直径,该膨胀区段允许氢化后的氢分离膜随着该氢分离膜在限制套环内沿着纵向轴线延伸远离该氢分离膜与连接器之间的连接处而膨胀(优选地逐渐或逐步膨胀)到其自然氢化的膨胀后直径。

[0023] 限制套环的限制端可以包括限制区段,该限制区段被构造成将氢分离膜的膨胀区移离连接界面/接头,从而减少焊接接头上的应变。在这些实施方式中,限制区段被构造成相对于纵向轴线在氢分离膜上方从连接端轴向延伸到膨胀区段,该限制区段具有以限制直径围绕纵向轴线延伸的内表面。此处的过渡区段从限制区段与膨胀区段相交的过渡区域、部位或点延伸。

[0024] 应当理解,过渡区段包括弯曲表面,该弯曲表面形成从限制端/限制区段到套环的膨胀区段中的过渡表面。弯曲表面具有遵循至少 $0.1D$ 的径向曲线的曲线。应当理解,该曲线通常仅包括该径向曲线的一小段或部分,其中该曲线联结限制端/限制区段和膨胀区段的端部并形成限制端/限制区段与膨胀区段之间的过渡表面。

[0025] 当氢气被引入到氢分离膜中时,氢化后的氢分离膜将在限制套环内膨胀,并且在限制区段内,该膨胀将受限制套环的内表面的界限约束。本发明的该第一方面的套环被构造成增加沿着氢分离膜出现限制诱导应力的区域的大小。不是在界面处或靠近连接界面具有应力集中,而是应力载荷远离连接界面移动并沿着限制区段分散。这会减少连接界面上的应力载荷,将应力的幅值跨限制套环分散开来,而不是在连接界面点处。因此,在膜氢化变化期间经历膨胀和收缩变化期间,套环允许氢分离膜与连接器之间的密封保持完好。

[0026] 需要理解的是,外径 D 为当氢分离膜处于未氢化状态(即,未处于氢化膨胀状态)时该氢分离膜的外径。外径取决于用于氢分离的膜的大小,因此可以具有任何合适的尺寸。在实施方式中,外径(D)可以从2至25mm。在一些实施方式中,氢分离膜的外径(D)介于5mm至20mm之间,优选地为7至15mm,更优选地从8至12mm。在一些实施方式中,氢分离膜的外径(D)介于8.5mm至10mm之间,优选地为9至10mm,更优选地为约9.5mm。在一些实施方式中,外径(D)可以从25至1000mm,优选地从25至100mm。在其他实施方式中,外径(D)可以从100至1000mm,优选地从200至800mm。

[0027] 限制直径 C 优选地被定尺寸成介于 $0.95D$ 至 $1.05D$ 之间。在实施方式中,限制直径包括 $0.97D$ 至 $1.05D$,优选地 $0.99D$ 至 $1.05D$,更优选地 $1D$ 至 $1.05D$ 。在一些实施方式中,限制直径包括 $0.98D$ 至 $1.05D$,优选地 $0.999D$ 至 $1.05D$ 。在一些实施方式中,限制直径包括 $1D$ 至 $1.04D$,优选地从 $1D$ 至 $1.02D$,更优选地从 $1.005D$ 至 $1.01D$ 。在一些实施方式中,限制直径被定尺寸成提供紧配合($0.95D$ 至 $1D$),这需要力来将膨胀区段的限制端和(在适用实施方式中)限制区段装配在氢分离膜上方。在其它实施方式中,限制直径被定尺寸成具有大于氢分离膜的外径的直径,以允许膨胀区段的限制端和(如果适用)限制区段装配(优选地滑动配合)在氢分离膜上方。在这些实施方式中,应当理解,当氢分离膜处于未氢化状态时,限制端的内表面和(在适用的实施方式中)限制区段的限制直径优选地与氢分离膜的外表面(具有外径 D)间隔开。当氢分离膜处于氢化状态时,限制区段的内表面将邻接或接合氢分离表面的外表面。

限制直径优选地被构造使得限制区段的内表面与处于未氢化状态的氢分离膜间隔开,从而使膜能够无过盈地装配在其中。然而,该间隙也优选地设计得足够小,以便可以限制氢分离膜在距连接界面设定距离内的膨胀,而不会使氢分离膜显著膨胀以至于连接受到应变或其他不希望的力,否则可能影响该连接创建的密封的完整性。

[0028] 限制区段的内表面优选地与氢分离膜的外表面基本平行间隔开。在实施方式中,限制直径大于 $1D$ 。该间距至少提供小间隙,使得氢分离膜和连接器能够装配在限制套环内。限制直径通常具有其减少(优选地基本限制)在膜氢化变化期间经历膨胀和收缩的变化期间氢分离膜绕氢分离膜与连接器之间的连接处的移动的能力的上限。在实施方式中,限制直径包括大于 $1D$ 至 $1.05D$,优选地大于 $1D$ 至 $1.04D$,更优选地大于 $1D$ 至 $1.02D$ 。在特定实施方式中,限制直径包括 $1.005D$ 至 $1.01D$ 。在其他实施方式中,限制直径大于 $1D$ 至 $1D$ 加 0.05mm ,优选地大于 $1D$ 至 $1D$ 加 0.04mm 。

[0029] 膨胀后直径 D_2 被选择为大于金属氢分离膜的外径 D 。从这个意义上讲,膨胀后直径 D_2 的尺寸大于金属氢分离膜在该金属氢分离膜处于未氢化状态下时的外径 D 。在实施方式中,膨胀后直径 D_2 至少为 $1.01D$,优选地至少为 $1.02D$ 。在一些实施方式中,膨胀后直径 D_2 被选择为大于氢分离膜氢化后的最大直径(直径 D_{MH})。与不含氢的环境条件相比,氢分离膜选择性膜管(例如钒基氢分离膜)在常规操作温度/压力下氢化时可以体积膨胀至少约+10%,更典型的是+13%,而在一个方向/轴线上的线性膨胀达5%——例如直径。因此,在实施方式中,膨胀后直径 D_2 至少为 $1.05D$,以容纳氢分离膜氢化时的该线性膨胀。在实施方式中,膨胀后直径 D_2 至少为 $1.07D$,优选地至少为 $1.08D$,更优选地至少为 $1.1D$ 。在一些实施方式中膨胀后直径 D_2 为至少 $1.12D$,并且优选地为至少 $1.2D$ 。

[0030] 应当理解,膨胀后直径 D_2 也将大于限制套环的限制区段的限制直径 C 。从这个意义上讲,膨胀后直径 D_2 的尺寸大于限制直径 C 。在实施方式中,膨胀后直径 D_2 至少为 $1.01C$,优选地至少为 $1.02C$ 。在实施方式中,膨胀后直径 D_2 至少为 $1.05C$,以容纳氢分离膜氢化时的线性膨胀(如上所述)。在实施方式中,膨胀后直径 D_2 为至少 $1.07C$,优选地为至少 $1.08C$,更优选地为至少 $1.1C$ 。在一些实施方式中,膨胀后直径 D_2 为至少 $1.12C$,并且优选地为至少 $1.2C$ 。

[0031] 氢分离膜氢化后的最大直径(直径 D_{MH})也将大于限制套环的限制区段的限制直径 C 。类似地,氢分离膜氢化后的最大直径(直径 D_{MH})也将大于金属氢分离膜在该金属氢分离膜处于未氢化状态下时的外径 D ——这一点可以通过氢化过程的本质了解。

[0032] 应当理解,氢分离膜氢化后的直径(直径 D_H)将根据氢分离膜在限制套环内的位置而跨联结和密封装置变化。例如,在限制区段内,直径 D_H 将被约束到限制直径 C ,而在膨胀区段中,直径 D_H 将遵循其被约束到的直径,直到达到氢分离膜氢化后的最大直径(直径 D_{MH})。

[0033] 膨胀区段可以包括线性、弯曲或其他形状或轮廓的表面,其大体从限制直径膨胀到膨胀后直径。如上所述,膨胀区段的功能是提供从该膨胀区段的限制端处的限制直径到更大的膨胀后直径的过渡,从而允许氢化后的氢分离膜随着该氢分离膜在限制套环内沿着纵向轴线延伸远离该氢分离膜与连接器之间的连接处而膨胀(优选地逐渐或逐步膨胀)至其自然氢化的膨胀后直径。该形状可以具有不均匀或不规则的形状或轮廓。然而,优选的是,该形状通常是规则的和/或平滑的,例如,过渡区段之后的区域/表面包括线性膨胀角或平滑曲线。在膨胀区段包括曲线的情况下,该曲线可以包括包含过渡区段的曲线的连续曲线。在一些实施方式中,过渡区段遵循与膨胀区段的整个表面相同或相似的曲线,并且可以

共享共同的半径。这里,过渡区段和过渡区段之后的膨胀区段的成角度或弯曲区段具有相同或相似的曲线并且可以共享共同的半径。

[0034] 膨胀区段中从限制直径到膨胀后直径的变化可以具有任何合适的形状或构造。在一些实施方式中,膨胀区段包括从过渡区段延伸到膨胀后直径的倾斜或弯曲表面。在实施方式中,膨胀区段包括锥形表面。在实施方式中,膨胀区段包括轮廓表面。例如,限制套环的直径可以被构造成以相对于纵向轴线的平均膨胀角度从限制直径膨胀到膨胀区段中的膨胀后直径,该平均膨胀角度包括小于17.5度的非零角度(即,大于零至17.5度的角度),优选地从0.5至6度,更优选地从3至5度。在一些实施方式中,限制套环的直径可以被构造成以相对于纵向轴线的平均膨胀角度从限制直径膨胀到膨胀区段中的膨胀后直径,该平均膨胀角度包括小于15度的非零角度,优选地小于10度的非零角度(即,大于零至10度的角度),优选地从1至10度的角度,更优选地从3至6度,又更优选地从4至5度。在其他实施方式中,限制套环的直径可以被构造成以相对于纵向轴线的平均膨胀角度从限制直径膨胀到膨胀区段中的膨胀后直径,该平均膨胀角度为至少1度,优选地从1至17.5度,更优选地从1至15度,并且又更优选地从2至7度。

[0035] 应当理解,平均膨胀角度包括膨胀区段的增长的平均或均值速率。在膨胀区段包括线性斜率的实施方式中,这将基本上与该线性斜率相对于纵向轴线的角度相对应。在膨胀区段是弯曲的或以其他方式非线性的实施方式中,平均膨胀角度是该膨胀区段内的表面相对于纵向轴线形成的平均或均值角度。例如,对于弯曲表面,平均膨胀角度将是该曲线的平均角度。在实施方式中,平均膨胀角度是小于17.5度的非零角度(即,大于零至17.5度的角度),优选地从0.5至6度,更优选地从3至5度。在一些实施方式中,平均膨胀角度为小于15度的非零角度,优选地为小于10度的非零角度(即,大于零至10度的角度),优选地从1至10度,更优选地从3至6度,又更优选地从4至5度。在一些实施方式中,平均膨胀角度从1至17.5度,优选地1至15度,更优选地从1至12度,又更优选地从2至10度,并且又更优选地从2至7度。在一些实施方式中,平均膨胀角度从3至10度,优选地从3至7度。在一些实施方式中,膨胀角度为至少3度,更优选地为至少5度。在一些实施方式中,平均膨胀角度约为5度。然后通过膨胀角度和锥形必须达到的膨胀后直径的大小来确定膨胀区段的长度。

[0036] 限制套环的限制区段的长度优选地被选择为提供连接界面与膨胀区段的足够间距,从而减少由膜氢化变化期间经历的膨胀和收缩变化引起的移动和其他力的传递。在实施方式中,限制区段被构造成在氢分离膜上方从连接界面延伸到过渡区段达至少0.25D。在一些实施方式中,限制区段被构造成在氢分离膜上方从连接界面延伸到过渡区段达0.25D至2D,优选地0.25D至1.5D,更优选地0.25D至1D。

[0037] 膨胀区段提供了这样的区段:在此区段处,氢分离膜的氢膨胀可以优选地在氢分离膜的长度上(相对于纵向轴线)逐渐膨胀到最大膨胀后直径 D_{MH} 。快速膨胀仍可能导致氢分离膜内出现应力升高区域。因此,膨胀区段优选地相对于纵向轴线延伸至少0.2D。更长的长度可能是有利的。因此,在实施方式中,膨胀区段相对于纵向轴线延伸至少0.3D,优选地至少0.4D,更优选地至少0.5D。

[0038] 还应当理解,过渡区段(及其表面)位于从限制直径到膨胀区段的成角度或弯曲区段(即,锥形或弯曲表面)的过渡处。在实施方式中,平均膨胀角度包括由过渡区段(和所包括的过渡半径)提供的曲线。

[0039] 如上面详述的,当氢气被引入氢分离膜中时,氢化后的氢分离膜(管)将在限制套环内膨胀,并且该膨胀将受限制套环的内表面的界限约束。在限制区段中,氢分离膜的外表面将与该区段的内壁抵接。类似地,氢分离膜的外表面将与膨胀区段的内壁抵接,直到到达氢分离膜的自然氢膨胀后直径的点为止。在过渡区段处,氢化后的氢分离膜的外表面将具有围绕从限制直径到膨胀区段的成角度或弯曲区段(即,锥形或弯曲表面)的互补形状/曲线。在这里,膜遵循过渡区段的形状从限制直径膨胀到套环的膨胀区段的成角度或弯曲区段。因此,过渡区段提供了弯曲表面,该弯曲表面被构造成防止在限制套环的内表面从限制直径过渡到膨胀区段的成角度或弯曲区段(即,锥形或弯曲表面)时形成应力集中点。过渡区段的弯曲表面优选地具有至少0.1D的曲率半径。在实施方式中,过渡半径包括从0.1D至10D,优选地从0.5D至5D,更优选地从1D至5D。在一些实施方式中,过渡半径包括从0.5D至10D,更优选地从1D至10D,更优选地从2D至10D。

[0040] 限制套环被设计成从氢分离膜的连接界面延伸,并且优选地在氢分离膜的连接界面上方延伸。在实施方式中,限制套环的限制区段被构造成在连接界面上方延伸。在实施方式中,限制套环还可以被构造成在连接界面上方延伸,并且在连接器的至少一部分上方延伸。如上面教导的,限制直径优选地被定尺寸成介于0.95D至1.05D之间。在实施方式中,限制直径包括0.97D至1.05D,优选地0.99D至1.05D,更优选地1D至1.05D。在一些实施方式中,限制直径包括0.98D至1.05D,优选地0.999D至1.05D。在其他实施方式中,限制直径包括1D至1.04D,优选地从1D至1.02D,更优选地从1.005D至1.01D。然而在一些实施方式中,限制区段的该部分的内表面优选地与连接界面和连接器的外表面基本平行间隔开。在这些实施方式中,限制区段的该部分的内径(限制直径)大于1D至1.05D,优选地大于1D至1.04D,更优选地大于1D至1.02D。在特定实施方式中,限制直径包括1.005D至1.01D。在一些实施方式中,限制区段的该部分的内径(限制直径)至少大于1D,更优选地大于1D至1D加0.05mm。因此,限制区段可以在氢化膨胀和循环期间机械地约束连接界面的任何膨胀。应当理解,循环是指氢分离膜在操作时的膨胀和收缩阶段。

[0041] 在实施方式中,限制套环包括套环紧固区段,该套环紧固区段被构造成紧固到连接器的区段上。限制套环优选地被构造成在连接界面上方延伸到限制套环紧固区段。通常,限制套环在连接界面上方从限制端延伸到限制套环紧固区段。限制套环紧固区段通常包括紧固结构,该紧固结构被构造成将限制套环互连到连接器的配合的紧固结构。应当理解,配合的紧固结构包括螺纹、可相互接合的肋和凹槽、肋和槽构造、快速锁定构造或其他合适的相互接合紧固构造。在一些实施方式中,紧固结构包括螺纹连接,该螺纹连接被构造成配合地紧固到位于连接器上的螺纹上。

[0042] 在实施方式中,限制套环进一步包括端盖,该端盖被构造成围绕连接器形成端部密封。端盖优选地包括密封盖,连接器紧固到该密封盖中,该密封盖流体密封氢分离膜的一端。在一些实施方式中,端盖从连接界面延伸,优选地在连接界面上方延伸并围绕连接器的位于连接界面远端的端部。通常,端盖在连接界面上方从限制区段延伸并围绕连接器的位于连接界面远端的端部。端盖优选地包括紧固结构,该紧固结构被构造成将限制套环互连到连接器的配合的紧固结构。应当理解,配合的紧固结构包括螺纹、可相互接合的肋和凹槽、肋和槽构造、快速锁定构造或其他合适的相互接合紧固构造。在一些实施方式中,紧固结构包括螺纹连接,该螺纹连接被构造成配合地紧固到位于连接器上的螺纹上。

[0043] 在实施方式中,连接器包括相对于纵向轴线远离连接界面纵向延伸的管状延伸部。这里,限制套环包括密封区段,该密封区段被构造成在连接器的管状延伸部上方延伸到远端紧固端。通常,密封区段在连接界面上方从限制区段延伸到远端紧固端。该实施方式中的限制套环进一步包括压缩配件和至少一个套圈,该压缩配件被构造成紧固到密封区段的远端紧固端,该套圈被构造成当该压缩配件紧固到密封区段的远端紧固端上时围绕连接器的管状延伸部的区段密封。套圈包括密封构件,该密封构件被压缩配件压缩以在压缩配件与管状延伸部的一部分之间创建流体密封。套圈可以具有任何合适的构造并且由任何合适的材料制成。在一些实施方式中,至少一个套圈包括石墨套圈。类似地,压缩配件可以具有任何合适的构造。在实施方式中,压缩配件包括密封螺母,该密封螺母被构造成螺纹紧固至密封区段的远端紧固端。该密封螺母可以包括压缩型配件或连接件,例如Hy-Lok型压缩配件或Swagelok型配件,其密封在密封区段的远端紧固端上。与先前的实施方式一样,密封区段还可以包括紧固结构,该紧固结构被构造成将限制套环互连到连接器的配合的紧固结构。同样,应当理解,配合的紧固结构包括螺纹、可相互接合的肋和凹槽、肋和槽构造、快速锁定构造或其他合适的相互接合紧固构造。在一些实施方式中,紧固结构包括螺纹连接,该螺纹连接被构造成配合地紧固到位于连接器上的螺纹上。

[0044] 限制套环可以具有任何合适的总体形状和构造。在实施方式中,限制套环包括管状的(优选地,基本上圆柱形的)构造。类似地,限制套环可以由任何合适的材料形成。在实施方式中,限制套环由以下项中的至少一项组成:铝、铝合金、钢、不锈钢、镍铬铁合金、黄铜或它们的组合。

[0045] 连接器可以由期望将氢分离膜安装到其上的任何合适的金属或金属合金形成。在一些实施方式中,连接器由以下项中的至少一项组成:钢、不锈钢、镍铬铁合金、黄铜、因科耐尔合金、因科洛伊合金或它们的组合。合适材料的示例包括奥氏体不锈钢,优选地是300系列不锈钢,例如303、304或316不锈钢。

[0046] 金属氢分离膜包括能够通过以下步骤实现氢分离的金属:对表面上的氢进行解离化学吸附,然后氢在分压降的驱动下通过金属晶格扩散到膜的相反侧,随后氢原子重新结合,并且氢从渗透侧解吸。金属膜在分离 H_2/CO_2 或其他含 H_2 的气体混合物时可以产生高渗透率和回收率的氢气。在实施方式中,氢分离膜包括V族(第5族)基金属或金属合金,优选地为钒、钽或铌金属或金属合金,更优选地为钒或钒合金。在一些实施方式中,氢分离膜可以由钒或钒合金形成。通常,特定的钒金属或合金是基于其在膜分离设备中的适用性来选择的。在一些实施方式中,氢分离膜包括钒合金,该钒合金包括钒、含量大于0至10at%的铝以及含量小于0.01at%的Ta,其延展性大于10%伸长率,优选地大于11%伸长率。钒合金可以进一步包括选自Ti、Cr、Fe、Ni或B中的晶粒细化元素,其含量大于0至5at%,优选地在0.2至4.5at%之间。在一些实施方式中,晶粒细化元素的含量从0.1至2at%,优选地从0.1至2at%,更优选地从0.1至1at%。在一些实施方式中,氢分离膜涂覆有Pd基涂层或Pd-Au基涂层。

[0047] 氢分离膜可以具有任何合适的构造。在示例性实施方式中,氢分离膜是管状的。管状膜可以具有如前所述的任何合适的尺寸。在一些实施方式中,薄壁管包括外径介于2至25mm之间、优选地介于3至20mm之间且壁厚从0.05至1mm、优选地从0.1至1mm的管,如下文更详细讨论的。在一些实施方式中,氢分离膜的壁厚从0.1至1mm,优选地从0.2至0.8mm,更优

选地从0.2至0.5mm。

[0048] 连接器可以具有任何合适的构造。在许多实施方式中,连接器包括金属配件,例如连接配件或端盖配件,并且优选地包括金属流体连接配件,更优选地包括金属气体连接配件。在示例性实施方式中,连接器是管状的。连接器可以具有任何合适的尺寸。在实施方式中,连接器的壁厚从1至5mm,优选地从1至3mm,更优选地从1至2mm。

[0049] 连接器的连接器结构可以具有任何合适的构造。在实施方式中,连接器结构包括倾斜或斜切区段,其被构造成在其上接收氢分离膜的端部区段。在示例性实施方式中,连接器结构包括具有减小的直径的连接器结构的成角度的倾斜端部。这形成了成斜坡或弯曲的区段,可以将氢分离膜安装到该区段上。在一些实施方式中,倾斜或斜切区段包括截头圆锥形区段。在其它实施方式中,连接界面包括氢分离膜的基本上平坦的端面,该端面以平行邻接或相邻的关系布置到连接器结构的基本上平坦的相邻面。

[0050] 氢分离膜与连接器之间的连接可以是这些主体之间任何合适的气体密封连接,例如(但不限于)焊接连接、钎焊连接、螺纹连接、O形环密封连接等。在一些实施方式中,连接包括焊接连接或钎焊连接。在示例性实施方式中,连接包括焊接连接。焊接连接可以采用任何合适的焊接技术形成,例如激光焊接连接、电弧焊接连接(例如TIG)或电子束焊接。焊接连接优选地包括围绕连接界面并在连接界面上方周向延伸的连续焊缝。这在氢分离膜与连接器结构之间的连接界面上方形成了连续的焊接密封。在一些实施方式中,焊缝是自生的(未添加填充物材料)。在其他实施方式中,焊接连接中使用填充物材料,例如不锈钢、钢、铝硅、铜、铜合金、金银合金、镍合金或银中的至少一种。

[0051] 连接器和限制套环通常是不同的主体,它们通过可相互接合的紧固结构/装置连接在一起。然而,应当理解,在一些实施方式中,连接器可以形成限制套环的固定部分或一体部分。

[0052] 本发明的第二方面提供了一种将氢分离膜联结并密封到金属连接器的方法,所述方法包括:

[0053] 将氢分离膜的端部区段安装在连接器的连接器结构上或抵靠连接器的连接器结构安装,所述连接器由不同于所述氢分离膜的金属形成,所述氢分离膜具有绕所述纵向轴线的外径(D),所述氢分离膜和所述连接器结构在连接界面处接触,在该连接界面中所述氢分离膜的端面与所述连接器结构的相邻面靠近、基本邻接或重叠;

[0054] 将所述氢分离膜联结到所述连接器结构,以通过所述连接界面将所述氢分离膜联结并密封到所述连接器;以及

[0055] 将限制套环定位在所述氢分离膜上方以至少从所述连接界面延伸并且相对于所述纵向轴线在所述氢分离膜上方轴向延伸,

[0056] 其中,所述限制套环包括:膨胀区段,所述膨胀区段被构造成相对于所述纵向轴线在所述氢分离膜上方从限制端轴向延伸至膨胀后直径,所述限制端被构造成在所述连接界面处或靠近所述连接界面相对于所述纵向轴线围绕所述氢分离膜延伸,并且具有限定限制直径(C)的内表面,该内表面被构造成围绕所述氢分离膜的外表面延伸;所述膨胀区段包括过渡区段,该过渡区段从所述限制端延伸并且包括具有至少0.1D的过渡半径的弯曲表面;

[0057] 并且其中,所述膨胀区段包括成角度或弯曲区段,在该区段中所述限制套环的直径从所述限制直径C膨胀到包括至少1.01D的膨胀后直径。

[0058] 在一些实施方式中,本发明的该第二方面提供了一种将氢分离膜联结并密封到金属连接器的方法,所述方法包括:

[0059] 将氢分离膜的端部区段安装在连接器的连接器结构上或抵靠连接器的连接器结构安装,所述连接器由不同于所述氢分离膜的金属形成,所述氢分离膜具有绕所述纵向轴线的外径(D),所述氢分离膜和所述连接器结构在连接界面处接触,在该连接界面中所述氢分离膜的端面与所述连接器结构的相邻面靠近、基本邻接或重叠;

[0060] 将所述氢分离膜联结到所述连接器结构,以通过所述连接界面将所述氢分离膜联结并密封到所述连接器;以及

[0061] 将限制套环定位在所述氢分离膜上方以至少从所述连接界面延伸并且相对于所述纵向轴线在所述氢分离膜上方轴向延伸,

[0062] 其中,所述限制套环包括:

[0063] 膨胀区段,所述膨胀区段被构造成相对于所述纵向轴线在所述氢分离膜上方从限制端轴向延伸至膨胀后直径,所述限制端被构造成在所述连接界面处或靠近所述连接界面相对于所述纵向轴线围绕所述氢分离膜延伸,并且具有限定限制直径(C)的内表面,该内表面被构造成围绕所述氢分离膜的外表面延伸;

[0064] 其中,所述膨胀区段包括过渡区段,该过渡区段从所述限制端延伸并且包括具有至少0.1D的过渡半径的弯曲表面;

[0065] 并且其中,所述膨胀区段包括成角度或弯曲区段,在该区段中:

[0066] 所述限制套环的直径从所述限制直径以相对于所述纵向轴线的平均膨胀角度膨胀到所述膨胀后直径,所述平均膨胀角度从大于零度到17.5度,

[0067] 所述膨胀后直径包括至少1.01D,并且

[0068] 所述膨胀区段相对于所述纵向轴线延伸至少0.1D。

[0069] 在该方法中,首先,使用合适的联结或连接方法将氢分离膜联结至金属(例如不锈钢)连接器,例如诸如激光焊接、电弧焊接方法(例如TIG)或电子束焊接之类的焊接方法。其次,将专门构造的限制套环靠近连接界面定位或定位在连接界面上方,该限制套环被构造成在氢分离膜上方延伸,以在氢分离膜的氢化期间约束靠近该连接界面/接头的膜的膨胀。

[0070] 应当理解,本发明的该第二方面可以包括与关于本发明第一方面描述的限制套环相关的上述特征中的任一个或组合。类似地,限制套环具有本发明以下第五方面所定义的特征,其公开内容应被理解同样适用于本发明的该第二方面。此外,在实施方式中,根据本发明的该第二方面的方法可以使用根据本发明第一方面的联结和密封装置和/或可用于形成根据本发明第一方面的联结和密封装置。

[0071] 同样,限制套环包括限制区段,该限制区段将氢分离膜的膨胀区移离焊接接头,从而减少焊接接头上的应变,并允许密封在膜氢化变化期间经历的膨胀和收缩变化期间保持完好。另外,限制套环包括膨胀区段,该膨胀区段允许氢化后的氢分离膜随着该氢分离膜在限制套环内沿着纵向轴线X-X延伸远离连接处而膨胀(优选地逐渐膨胀)到其自然氢化的膨胀后直径。

[0072] 已经发现,使用限制套环来保护连接和密封产生了一种焊接密封,当Pd涂覆的氢分离金属膜在氢扩散期间通过金属晶格吸收氢时,该焊接密封可以承受该膜的体积膨胀。这作为膜操作的启动的一部分发生,此时氢分压从零逐渐增加到最终操作条件。在管状氢

分离金属膜在氢化变化期间经历的后续膨胀和收缩期间,即,操作期间进行膜循环(当改变操作氢分压和温度时)和在关闭之前从膜中解吸氢气,由连接界面密封形成的流体密封也得以维持。

[0073] 同样,连接器可以包括在连接界面和连接器上方延伸的各种区段。在一些实施方式中,所述连接器包括远离所述连接界面纵向延伸的管状延伸部,并且所述限制套环包括密封区段,该密封区段被构造成在所述连接器的所述管状延伸部上方延伸到远端紧固端。在这些实施方式中,所述方法进一步包括:

[0074] 将压缩配件紧固到所述密封区段的所述远端紧固端,所述压缩配件包括至少一个套圈,该套圈在所述压缩配件紧固到所述密封区段的所述远端紧固端上时围绕所述连接器的所述管状延伸部的区段密封。

[0075] 如针对本发明的第一方面所述,套圈包括密封构件,该密封构件被压缩配件压缩以在压缩配件与管状延伸部的一部分之间创建流体密封。套圈可以具有任何合适的构造并且可以由任何合适的材料制成。在一些实施方式中,至少一个套圈包括石墨套圈。类似地,压缩配件可以具有任何合适的构造。在实施方式中,压缩配件包括密封螺母,该密封螺母被构造成螺纹紧固至密封区段的远端紧固端。该密封螺母可以包括压缩型配件或连接件,例如Hy-Lok型压缩配件或Swagelok型配件,其密封在密封区段的远端紧固端上。与先前的实施方式一样,密封区段还可以包括紧固结构,该紧固结构被构造成将限制套环互连到连接器的配合的紧固结构。同样,应当理解,配合的紧固结构包括螺纹、可相互接合的肋和凹槽、肋和槽构造、快速锁定构造或其他合适的相互接合紧固构造。在一些实施方式中,紧固结构包括螺纹连接,该螺纹连接被构造成配合地紧固到位于连接器上的螺纹上。

[0076] 连接器和氢分离膜可以具有上文针对本发明的第一方面所定义的特征。连接器可以由任何合适的金属形成,例如以下项中的至少一项:钢、不锈钢、镍铬铁合金、黄铜、因科耐尔合金、因科洛伊合金或它们的组合。

[0077] 类似地,氢分离膜可以包括任何合适的氢分离金属或合金。在实施方式中,氢分离膜包括V族基金属或金属合金,优选地为钒、钽或铌金属或金属合金,更优选地为钒或钒合金。在一些实施方式中,氢分离膜可以由钒或钒合金形成,例如包括钒、含量大于0至10at%的铝以及含量小于0.01at%的Ta的、延展性大于10%伸长率、优选地大于11%伸长率的钒合金。在一些实施方式中,钒合金进一步包括选自Ti、Cr、Fe、Ni或B中的晶粒细化元素,其含量大于0至5at%,优选地在0.2至4.5at%之间。氢分离膜还可以涂覆有Pd基涂层或Pd-Au基涂层。在许多实施方式中,氢分离膜是管状的。类似地,在许多实施方式中,连接器是管状的。连接器结构可以具有任何合适的构造。在实施方式中,连接器结构包括倾斜或斜切区段,其被构造成在其上接收氢分离膜的端部区段。

[0078] 氢分离膜与连接器之间的连接可以是这些主体之间任何合适的气体密封连接,例如(但不限于)焊接连接、钎焊连接、螺纹连接、O形环密封连接等。在一些实施方式中,连接包括焊接连接或钎焊连接。在示例性实施方式中,连接包括焊接连接。焊接连接可以采用任何合适的焊接技术形成,例如激光焊接连接、电弧焊接连接(例如TIG)或电子束焊接。焊接连接优选地包括围绕连接界面并在连接界面上方周向延伸的连续焊缝。这在氢分离膜与连接器结构之间的连接界面上方形成了连续的焊接密封。在一些实施方式中,焊缝是自生的(未添加填充物焊丝)。在其他实施方式中,焊接连接中使用填充物材料,例如铝硅、铜、铜合

金、金银合金、镍合金或银中的至少一种。

[0079] 连接器和限制套环通常是不同的主体,它们通过可相互接合的紧固结构/装置连接在一起。然而,应当理解,在一些实施方式中,连接器可以形成限制套环的固定部分或一体部分。

[0080] 本发明的第三方面还涉及一种气体分离膜系统,该系统包含氢分离膜,该氢分离膜使用根据本发明第一方面的和/或通过根据本发明第二方面的方法制备的联结和密封装置联结并密封到连接器结构。

[0081] 本发明的密封和联结装置的应用是使氢分离管状膜能够装配到催化膜反应器(CMR)或膜分离器中,用于从混合气流(具有氢气和其他气体)中选择性分离氢气,从而在来自膜的渗透流中产生高纯度氢气(适用于FCEV加燃料应用)。套环和关联方法提供了一种将氢分离膜联结到其他金属结构(管连接、管端等)以形成氢分离系统的手段,同时在多个操作循环中维持密封完整性,即,维持机械完整性/鲁棒性。

[0082] 本发明的第四方面提供了催化膜反应器(CMR)或膜分离器中的至少一种,其包括至少一个氢分离膜,所述氢分离膜使用根据本发明第一方面的和/或通过根据本发明第二方面的方法制备的联结和密封装置联结并密封到连接器。

[0083] 本发明的膜可以具有任何合适的构造,该构造是基于该构造能够为特定的CMR或膜分离器构造提供的特定优点来选择的。

[0084] CMR本质上是一种二维设备,它通过与膜相邻的催化剂床沿着一个维度输送合成气或另选地氨(如果是催化裂解氨)。平板膜比管状膜更容易生产且更便宜,但密封面积更大,因为膜是围绕其外边缘密封的。这种密封构造提供了较大的密封面积,因此容易在提余液与渗透气流之间发生泄漏。管状膜使得能够使用管状CMR,因此可以减少密封面积。在管式反应器中,仅在管的各个端部处要求密封。本发明的联结和密封方法可用于提供这些密封。类似的考虑也适用于膜分离器的构造。

[0085] 在一些实施方式中,本发明的氢分离膜具有管状构造,优选地包括管。管状膜可以具有如上所述的任何合适的尺寸。在一些实施方式中,薄壁管包括外径介于2至25mm之间、优选地介于3至20mm之间且壁厚从0.05至1mm、优选地从0.1至10mm的管。在示例性的主体中,管状膜包括薄壁管,该薄壁管包括钌合金,该钌合金包括钌、含量大于0至10at%的铝和含量小于0.01at%的Ta,其延展性大于10%伸长率,优选地大于11%伸长率。在一些实施方式中,氢分离膜涂覆有Pd基涂层或Pd-Au基涂层。

[0086] 应当理解,本发明第四方面的氢分离膜的合金含量和机械性质与上面针对本发明第一和第二方面所述的相同,并且应当理解为同样适用于本发明的这一方面。

[0087] 本发明的第五方面提供了一种氢分离膜限制套环,所述氢分离膜限制套环被构造成在氢分离膜上方延伸,所述限制套环被构造成从氢分离膜与连接器之间的连接界面延伸并且在所述氢分离膜上方延伸,所述限制套环具有纵向轴线并且包括:

[0088] 膨胀区段,所述膨胀区段被构造成相对于所述纵向轴线在所述氢分离膜上方从限制端轴向延伸至膨胀后直径,限定了限制直径(C)的所述限制端被构造成在所述连接界面处或靠近所述连接界面相对于所述纵向轴线围绕所述氢分离膜延伸,并且具有内表面,该内表面围绕所述氢分离膜的外表面延伸,

[0089] 其中,所述膨胀区段包括过渡区段,该过渡区段从所述限制端延伸并且包括具有

至少0.1C的过渡半径的弯曲表面,

[0090] 并且其中,所述膨胀区段包括成角度或弯曲区段,在该区段中,所述限制套环的直径从所述限制直径以相对于所述纵向轴线的平均膨胀角度膨胀到所述膨胀后直径,所述平均膨胀角度包括小于17.5度的非零角度,并且所述膨胀后直径包括至少1.01C。

[0091] 与第一方面一样,发明人发现,金属氢分离膜与连接器之间的连接本身可能容易失效(导致泄漏),并且可能不像期望的那样能够适应膜氢化的变化。本发明的该第五方面的限制套环被设计成约束金属氢分离(氢选择性)管状膜在暴露于氢气时在氢分离膜与连接器之间的连接接头处或靠近氢分离膜与连接器之间的连接接头的体积膨胀。限制套环具有膨胀区段,该膨胀区段从膨胀区段的限制端处的限制直径过渡到更大的膨胀后直径,该膨胀区段允许氢化后的氢分离膜随着该氢分离膜在限制套环内沿着纵向轴线延伸远离该氢分离膜与连接器之间的连接处而膨胀(优选地逐渐/逐步膨胀)到其自然氢化的膨胀后直径。

[0092] 应当理解,本发明第一方面的联结和密封装置中的限制套环与将针对本发明的该第五方面描述的限制套环共享许多相似的特征,并且本发明第五方面的限制套环的以下公开内容同样适用于包括本发明第一方面的联结和密封装置的特征的限制套环的类似的特征,反之亦然。

[0093] 在许多实施方式中,限制套环的限制端包括限制区段,该限制区段被构造成将氢分离膜的膨胀区移离连接界面/接头,从而减少焊接接头上的应变。在这些实施方式中,限制区段被构造成相对于纵向轴线在氢分离膜上方从连接端轴向延伸到膨胀区段,该限制区段具有以限制直径围绕纵向轴线延伸的内表面。过渡区段从限制区段与膨胀区段之间的过渡区域、部位、点等延伸。此处的过渡区段从限制区段与膨胀区段相交的过渡区域、部位或点延伸。

[0094] 应当理解,过渡区段包括弯曲表面,该弯曲表面形成从限制端/限制区段到套环的膨胀区段之间的过渡表面。弯曲表面具有遵循至少0.1C的径向曲线的曲线。应当理解,该曲线通常仅包括该径向曲线的一小段或部分,其中该曲线联结限制端/限制区段和膨胀区段的成角度或弯曲区段的端部并形成限制端/限制区段与膨胀区段的成角度或弯曲区段的之间的过渡表面。

[0095] 还应当理解,外径D为当氢分离膜处于未氢化状态(即,未处于氢化膨胀状态)时该氢分离膜的外径。外径取决于用于氢分离的膜的大小,因此可以具有任何合适的尺寸。

[0096] 限制直径C优选地被定尺寸成介于0.95D至1.05D之间。在实施方式中,限制直径包括0.97D至1.05D,优选地0.99D至1.05D,更优选地1D至1.05D。在一些实施方式中,限制直径包括0.98D至1.05D,优选地0.999D至1.05D。在一些实施方式中,限制直径包括1D至1.04D,优选地从1D至1.02D,更优选地从1.005D至1.01D。

[0097] 限制套环的限制区段的长度优选地被选择为提供连接界面与膨胀区段的足够间距,从而减少由膜氢化变化期间经历的膨胀和收缩变化引起的移动和其他力的传递。在实施方式中,限制区段被构造成在氢分离膜上方从连接界面延伸到过渡区段达至少0.25C。在一些实施方式中,限制区段被构造成在氢分离膜上方从连接界面延伸到过渡区段达0.25C至2C,优选地0.25C至1.5C,更优选地0.25C至1C。

[0098] 膨胀后直径D₂被选择为大于金属氢分离膜在该金属氢分离膜处于未氢化状态下

时的外径D,以及限制直径C。在实施方式中,膨胀后直径D2至少为1.01C,优选地至少为1.02C。在一些实施方式中,膨胀后直径D2被选择为大于氢分离膜氢化后的最大直径(直径 D_{MH})。与不含氢的环境条件相比,诸如钒基氢分离膜之类的氢分离(氢选择性)膜管在常规操作温度/压力下氢化时可以体积膨胀至少约+10%,更典型的是+13%,而在一个方向/轴线上的线性膨胀达5%——例如直径。因此,在实施方式中,膨胀后直径D2至少为1.05D,以容纳氢分离膜氢化时的该线性膨胀。在实施方式中,膨胀后直径D2至少为1.07C,优选地至少为1.08C,更优选地至少为1.1C。在一些实施方式中膨胀后直径D2为至少1.12C,并且优选地为至少1.2C。

[0099] 同样,氢分离膜氢化后的最大直径(直径 D_{MH})大于限制套环的限制区段的限制直径C。类似地,氢分离膜氢化后的最大直径(直径 D_{MH})大于金属氢分离膜在该金属氢分离膜处于未氢化状态下时的外径D——这一点可以通过氢化过程的本质了解。

[0100] 如针对第一方面所述,膨胀区段可以包括线性、弯曲或其他形状或轮廓的表面,其大体从限制直径膨胀到膨胀后直径。该形状可以具有不均匀或不规则的形状或轮廓。然而,优选的是,该形状通常是规则的和/或平滑的,例如,以线性膨胀角或平滑曲线。在膨胀区段包括曲线的情况下,该曲线可以包括包含过渡区段的连续曲线。在一些实施方式中,过渡区段遵循与膨胀区段的整个表面相同或相似的曲线,并且可以共享共同的半径。这里,过渡区段和过渡区段之后的膨胀区段的成角度或弯曲区段具有相同或相似的曲线并且可以共享共同的半径。

[0101] 膨胀区段中从限制直径到膨胀后直径的变化可以具有任何合适的形状。在一些实施方式中,膨胀区段包括从过渡区段到膨胀后直径的倾斜或弯曲表面。在实施方式中,膨胀区段包括倾斜或锥形表面。例如,限制套环的直径可以被构造成以相对于纵向轴线的平均膨胀角度从限制直径膨胀到膨胀区段中的膨胀后直径,该平均膨胀角度包括小于17.5度的非零角度(即,大于零至17.5度的角度),优选地从0.5至6度,更优选地从3至5度。在一些实施方式中,限制套环的直径可以被构造成以相对于纵向轴线的平均膨胀角度从限制直径膨胀到膨胀区段中的膨胀后直径,该平均膨胀角度包括小于15度的非零角度,优选地小于10度的非零角度(即,大于零至10度的角度),优选地从1至10度的角度,更优选地从3至6度,又更优选地从4至5度。在其他实施方式中,限制套环的直径可以被构造成以相对于纵向轴线的平均膨胀角度从限制直径膨胀到膨胀区段中的膨胀后直径,该平均膨胀角度为至少1度,通常从1至17.5度,优选地为1至15度,并且又更优选地从2至7度。

[0102] 应当理解,平均膨胀角度包括膨胀区段相对于纵向轴线的增长/膨胀的平均或均值速率。在膨胀区段包括线性斜率的实施方式中,这将基本上与该线性斜率的角度相对应。在膨胀区段是弯曲的或以其他方式非线性的其他实施方式中,平均膨胀角度将是由该膨胀区段内的表面形成的平均或均值角度。例如,对于弯曲表面,平均膨胀角度将是该曲线的平均角度。

[0103] 在实施方式中,平均膨胀角度是小于17.5度的非零角度(即,大于零至17.5度的角度),优选地从0.5至6度,更优选地从3至5度。在一些实施方式中,平均膨胀角度为小于15度的非零角度,优选地为小于10度的非零角度(即,大于零至10度的角度),优选地从1至10度,更优选地从3至6度,又更优选地从4至5度。在一些实施方式中,平均膨胀角度从1至17.5度,优选地1至15度,更优选地从1至12度,又更优选地从2至10度,并且又更优选地从2至7度。在

一些实施方式中,平均膨胀角度从3至10度,优选地从3至7度。在一些实施方式中,膨胀角度为至少1度,更优选地为至少2度,又更优选地为至少3度,并且又更优选地为至少5度。在一些实施方式中,平均膨胀角度约为5度。然后将通过膨胀角度和锥形必须达到的膨胀后直径的大小来确定膨胀区段的长度。然而,膨胀区段相对于纵向轴线延伸至少0.1D。

[0104] 表达膨胀区段膨胀的速率的另一种方式是,将其表达为套环的内半径从限制端到套环的膨胀后直径的径向膨胀速率。在一些实施方式中,最大径向膨胀速率小于0.315mm/mm,优选地从0.0087mm/mm至0.105mm/mm,更优选地从0.052mm/mm至0.087mm/mm。在一些实施方式中,最大径向膨胀速率小于0.27mm/mm,优选地小于0.176mm/mm。

[0105] 膨胀区段提供了这样的区段:在此区段处,氢分离膜的膨胀可以优选地在氢分离膜的长度上(相对于纵向轴线)逐渐膨胀到最大膨胀后直径。快速膨胀仍可能导致氢分离膜内出现应力升高区域。因此,膨胀区段优选地相对于纵向轴线延伸至少0.2C。更长的长度可能是有利的。因此,在实施方式中,膨胀区段相对于纵向轴线延伸至少0.3C,优选地至少0.4C,更优选地至少0.5C。

[0106] 还应当理解,过渡区段位于从限制直径到膨胀区段的成角度或弯曲区段(即,锥形或弯曲表面)的过渡处。在实施方式中,平均膨胀角度包括由过渡区段提供的曲线(并且包括过渡半径)。

[0107] 如上面详述的,当氢气被引入氢分离膜中时,氢化后的氢分离膜(管)将在限制套环内膨胀,并且该膨胀将受限制套环的内表面的界限约束。在限制区段中,氢分离膜的外表面将与该区段的内壁抵接。类似地,氢分离膜的外表面将与膨胀区段的内壁抵接,直到到达氢分离膜的自然氢膨胀后直径的点为止。在过渡区段处,氢化后的氢分离膜的外表面将具有围绕从限制直径到膨胀区段的成角度或弯曲区段(即,锥形或弯曲表面)的互补形状/曲线。在这里,膜遵循过渡区段的形状从限制直径膨胀到套环的膨胀区段的成角度或弯曲区段。因此,过渡区段提供了弯曲表面,该弯曲表面被构造成防止在限制套环的内表面从限制直径过渡到膨胀区段的成角度或弯曲区段(即,锥形或弯曲表面)时形成应力集中点。过渡区段的弯曲表面优选地具有至少0.1C的曲率半径。在实施方式中,过渡半径包括从0.1C至10C,优选地从0.5C至5C,更优选地从1C至5C。在一些实施方式中,过渡半径包括从0.5C至10C,更优选地从1C至10C,更优选地从2C至10C。

[0108] 限制套环被设计成从氢分离膜的连接界面延伸,并且优选地在氢分离膜的连接界面上方延伸。在实施方式中,限制套环的限制区段被构造成在连接界面上方延伸。在实施方式中,限制套环还可以被构造成在连接界面上方延伸,并且在连接器的至少一部分上方延伸。

[0109] 在实施方式中,限制套环包括套环紧固区段,该套环紧固区段被构造成紧固到连接器的区段上。限制套环优选地被构造成在连接界面上方延伸到限制套环紧固区段。通常,限制套环在连接界面上方从限制端延伸到限制套环紧固区段。套环紧固区段被构造成紧固到连接器的区段上,并且包括紧固结构,该紧固结构被构造成将限制套环互连到连接器的配合的紧固结构。应当理解,配合的紧固结构可以包括螺纹、可相互接合的肋和凹槽、肋和槽构造、快速锁定构造或其他合适的相互接合紧固构造。在一些实施方式中,紧固结构包括螺纹连接,该螺纹连接被构造成配合地紧固到位于连接器上的螺纹上。

[0110] 在实施方式中,限制套环进一步包括端盖,该端盖被构造成围绕连接器形成端部

密封。端盖优选地包括密封盖,连接器紧固到该密封盖中,该密封盖流体密封氢分离膜的一端。在一些实施方式中,端盖从连接界面延伸,优选地在连接界面上方延伸并围绕连接器的位于连接界面远端的端部。通常,端盖在连接界面上方从限制区段延伸并围绕连接器的位于连接界面远端的端部。端盖优选地包括紧固结构,该紧固结构被构造成将限制套环互连到连接器的配合的紧固结构。应当理解,配合的紧固结构包括螺纹、可相互接合的肋和凹槽、肋和槽构造、快速锁定构造或其他合适的相互接合紧固构造。在一些实施方式中,紧固结构包括螺纹连接,该螺纹连接被构造成配合地紧固到位于连接器上的螺纹上。

[0111] 在实施方式中,连接器包括相对于纵向轴线远离连接界面纵向延伸的管状延伸部。这里,限制套环包括密封区段,该密封区段被构造成在连接器的上方(优选地,在连接器的管状延伸部上方)延伸到远端紧固端。通常,密封区段在连接界面上方从限制区段延伸到远端紧固端。该实施方式中的限制套环进一步包括压缩配件和至少一个套圈,该压缩配件被构造成紧固到密封区段的远端紧固端,该套圈被构造成当该压缩配件紧固到密封区段的远端紧固端上时围绕连接器的区段(优选地,连接器的管状延伸部的区段)密封。套圈包括密封构件,该密封构件被压缩配件压缩以在压缩配件与管状延伸部的一部分之间创建流体密封。套圈可以具有任何合适的构造并且可以由任何合适的材料制成。在一些实施方式中,至少一个套圈包括石墨套圈。类似地,压缩配件可以具有任何合适的构造。在实施方式中,压缩配件包括密封螺母,该密封螺母被构造成螺纹紧固至密封区段的远端紧固端。该密封螺母可以包括压缩型配件或连接件,例如Hy-Lok型压缩配件或Swagelok型配件,其密封在密封区段的远端紧固端上。与先前的实施方式一样,密封区段还可以包括紧固结构,该紧固结构被构造成将限制套环互连到连接器的配合的紧固结构。同样,应当理解,配合的紧固结构包括螺纹、可相互接合的肋和凹槽、肋和槽构造、快速锁定构造或其他合适的相互接合紧固构造。在一些实施方式中,紧固结构包括螺纹连接,该螺纹连接被构造成配合地紧固到位于连接器上的螺纹上。

[0112] 限制套环可以具有任何合适的总体形状和构造。在实施方式中,限制套环包括管状的(优选地,基本上圆柱形的)构造。类似地,限制套环可以由任何合适的材料形成。在实施方式中,限制套环由以下项中的至少一项组成:铝、铝合金、钢、不锈钢、镍铬铁合金、黄铜或它们的组合。

[0113] 本发明的第六方面提供了一种氢分离膜限制套环,当用在氢分离膜与金属连接器之间的接头上方时,所述限制套环被构造成从所述氢分离膜与连接器之间的连接界面延伸并且在所述氢分离膜上方延伸,所述限制套环具有纵向轴线并且包括:

[0114] 膨胀区段,所述膨胀区段被构造成相对于所述纵向轴线在所述氢分离膜上方从限制端轴向延伸至膨胀后直径,所述限制端被构造成在所述连接界面处或靠近所述连接界面相对于所述纵向轴线围绕所述氢分离膜延伸,并且具有限定限制直径(C)的内表面,该内表面被构造成围绕所述氢分离膜的外表面延伸,

[0115] 其中,所述膨胀区段包括过渡区段,该过渡区段从所述限制端延伸并且包括具有至少0.1C的过渡半径的弯曲表面,

[0116] 并且其中,所述膨胀区段包括从所述过渡区段延伸的成角度或弯曲区段,在该区段中:所述限制套环的直径从所述限制直径膨胀到包括至少1.01C的所述膨胀后直径。

[0117] 应当理解,本发明第一和第五方面的限制套环与本发明的该第六方面的限制套环

共享许多相似的特征,并且本发明第一和第五方面的上述公开内容同样适用于本发明的该第六方面的限制套环的类似的特征。

[0118] 本发明的第七方面提供了一种将氢分离膜联结并密封到金属连接器的方法,所述方法包括:

[0119] 将金属氢分离膜的端部区段安装在连接器的连接器结构上或抵靠连接器的连接器结构安装,所述连接器由不同于所述氢分离膜的金属形成,所述氢分离膜具有绕所述纵向轴线的外径(D),所述氢分离膜和所述连接器结构在连接界面处接触,在该连接界面中所述氢分离膜的端面与所述连接器结构的相邻面靠近、基本邻接或重叠;

[0120] 将所述氢分离膜联结到所述连接器结构,以通过所述连接界面将所述氢分离膜联结并密封到所述连接器;以及

[0121] 将根据本发明第五或第六方面的限制套环定位在所述氢分离膜上方以至少从所述连接界面延伸并且相对于所述纵向轴线在所述氢分离膜上方轴向延伸。

[0122] 应当理解,本发明的该第七方面可以包括与包括本发明的第五和第六方面的限制套环相关的上述特征中的任一个或组合。还应当理解,本发明的该第七方面可以包括与包括本发明的第二方面的方法相关的上述特征中的任一个或组合。此外,在实施方式中,根据本发明的该第七方面的方法可用于形成根据本发明第一方面的联结和密封装置。

[0123] 本发明的第八方面提供了一种用于将氢分离膜与金属连接器联结并密封在一起的联结和密封装置,所述联结和密封装置包括:

[0124] 金属氢分离膜,所述金属氢分离膜绕纵向轴线安装在所述连接器的连接器结构上或抵靠所述连接器的连接器结构,所述连接器由不同于所述氢分离膜的金属形成,所述氢分离膜具有绕所述纵向轴线的外径(D),所述氢分离膜和所述连接器结构在连接界面处接触,在该连接界面中所述氢分离膜的端面与所述连接器结构的相邻面靠近、基本邻接或重叠;

[0125] 连接部,所述连接部绕所述连接界面连接所述氢分离膜和所述连接器结构;以及

[0126] 根据本发明第五或第六方面的限制套环,所述限制套环被构造成至少从所述连接界面延伸并且相对于所述纵向轴线在所述氢分离膜上方轴向延伸。

[0127] 应当理解,本发明的该第八方面可以包括与包括本发明的第五或第六方面的限制套环相关的上述特征中的任一个或组合。还应当理解,本发明的该第八方面可以包括与根据本发明的第一方面的联结和密封装置相关的上述特征中的任一个或组合。

附图说明

[0128] 现在将参考附图中的图来描述本发明,这些图例示了本发明的特定优选实施方式,其中:

[0129] 图1例示了本发明的联结和密封装置的第一实施方式的截面图。

[0130] 图2提供了图1所示实施方式的限制套环的截面图。

[0131] 图2A提供了图1所示实施方式的限制套环的替代实施方式的截面图,其包括弯曲膨胀区段。

[0132] 图3提供了图1和图2所示实施方式的限制套环的立体图。

[0133] 图3A提供了本发明的联结和密封装置的第二实施方式的截面图。

- [0134] 图4例示了本发明的联结和密封装置的第三实施方式的截面图。
- [0135] 图5提供了图4所示实施方式的限制套环的截面图。
- [0136] 图6提供了图4和图5所示实施方式的限制套环的立体图。
- [0137] 图7例示了本发明的联结和密封装置的第四实施方式的截面图。
- [0138] 图8提供了图7所示实施方式中限制套环的立体图。
- [0139] 图9例示了在用于本发明的联结和密封装置的钒基管的端部上形成平坦连接表面所涉及的步骤。
- [0140] 图10提供了钒基膜的端部区段与连接器的连接器结构之间的一个焊接连接的截面的光学显微镜图像。
- [0141] 图11提供了径向位移模型,例示了当钒基膜被氢化时,钒基膜在图1、图2、图2A和图3中所示的联结和密封装置的限制套环内发生了多大的位移。
- [0142] 图12提供了当钒基膜被氢化时,图1至图3中所示的联结和密封装置的焊接连接上的轴向和环向应力模型的结果,示出了(A)膜的轴向应力;(B)焊缝的环向应力;以及(C)焊缝的轴向应力。
- [0143] 图13是当钒基膜被氢化时,对于图1、图2、图2A和图3中所示的联结和密封装置,焊缝外表面上的轴向应力与距焊接连接的距离的关系图(A);以及焊缝外表面上的环向应力与距焊接连接的距离的关系图(B)。
- [0144] 图14为当钒基膜被氢化时,对于图1、图2、图2A和图3中所示的联结和密封装置,连接界面处的钒膜的内表面的轴向应力与距焊接连接的距离的关系图(A);以及连接界面处的钒膜的内表面的环向应力与距焊接连接的距离的关系图(B)。
- [0145] 图15提供了从膨胀区段中的过渡区段末端开始建模的、膜的外表面处的纵向弯曲应力的应力建模结果,平均膨胀角度建模为1、3、5、6、10和17.5度。
- [0146] 图16提供了从过渡区段起点开始建模的、膜的外表面处的纵向弯曲应力的应力建模结果,平均膨胀角度为1、3、5、6、10和17.5度。
- [0147] 图17提供了径向膨胀速率(mm/mm)与距过渡区段半径起点的距离(mm)的关系图,例示了对于成角度或弯曲区段的不同最大膨胀速率,5mm半径过渡区段所需的不同过渡区段长度。

具体实施方式

- [0148] 本发明涉及一种将金属氢分离膜联结并密封到由不同金属(例如不锈钢)形成的连接器的装置,其包括氢分离膜与连接器之间的连接。
- [0149] 如上所述,本发明涉及可用于在分离 H_2/CO_2 或其他含 H_2 气体混合物时产生高渗透率和回收率的氢气的金属膜。在实施方式中,氢分离膜包含第5族(V族)基金属或金属合金,例如钒、钽或铌金属或金属合金。对于本说明书其余部分,以由钒或钒合金形成的氢分离膜为例进行说明。然而,应当理解,本发明可以更普遍地应用于其他金属氢分离膜,特别是其他第5族金属或金属合金。
- [0150] 如背景技术中所述,与不含氢的环境条件相比,钒基氢选择性膜管在常规操作温度/压力下氢化时,可以具有约达+5%的线性(尺寸)膨胀,并且可以体积膨胀约达+15%。其他金属氢选择性膜管,例如由第5族金属及其合金形成的膜管,在氢化时具有相似的线性膨

胀和体积膨胀。这种膨胀会对钒基膜与连接器之间的焊接连接产生显著的应变和应力,这种应变和应力足以影响关于密封焊接连接的密封和联结的完整性。本发明人发现,可以有利地使用限制套环来机械地限制焊接连接处和靠近焊接连接的钒基膜的氢化膨胀。当氢气被引入钒基膜时,氢化钒基膜(管)将在限制套环内膨胀,并且该膨胀将受限制套环的内表面的界限约束。

[0151] 图1例示了本发明的联结和密封装置100的第一实施方式。该装置100包括:

[0152] (1) 钒基膜110,其优选地包括适合用作氢选择性膜的钒或钒合金管,例如如美国专利No.10,590,516中所教导的,其内容应理解为通过此引用并入本说明书中。钒基膜110具有绕纵向轴线X-X的外径(D)。如前所述,外径D是当钒基膜110处于未氢化状态(即,不处于氢化膨胀状态)时钒基膜的外径。钒基膜110优选地包括外径介于2至25mm之间、壁厚为0.1至1mm的薄壁管。然而,应当理解,同样可以使用如上所述的其他构造。同样,应该理解的是,可以使用其他金属膜,例如其他第5族金属,如钽或铌金属或金属合金。

[0153] (2) 连接器120,其包括金属流体连接配件(优选地为金属气体连接配件),该金属流体连接配件由与钒基膜110不同的金属或金属合金形成,通常为钢、不锈钢、镍铬铁合金、黄铜、因科耐尔合金(Inconel)、因科洛伊合金(Incoloy)或它们的组合中的一种。连接器120包括连接器结构122,其被构造成在其上接收钒基膜110的端部区段111。在所示的实施方式中,连接器结构122包括呈截头圆锥形区段形式的倾斜区段。然而,应该认识到其他构造也是可能的。

[0154] (3) 焊接连接130,其位于钒基膜110的端部区段111与连接器结构122之间的连接界面132上方,此处钒基膜110的端部区段111基本上与连接器结构122的相邻面邻接或重叠。焊接连接130包括围绕连接界面132并且在连接界面132上方周向延伸的连续焊缝。焊接连接130可以利用任何合适的焊接技术形成,例如激光焊接连接、或电弧焊接连接(例如TIG)或电子束焊接。如下文更详细地指出的,应当理解,同样可以使用其他类型的连接,例如螺纹连接或O形环密封连接。

[0155] (4) 限制套环140,其被构造成至少从连接界面132和焊接连接130延伸,并且相对于纵向轴线X-X在钒基膜110上方轴向延伸。在所示的实施方式中,限制套环在连接界面132和焊接连接130上方延伸,并且相对于纵向轴线X-X在钒基膜110和连接器120的至少一部分上方轴向延伸。所示的限制套环140包括基本上圆柱形的管。然而,应该认识到,限制套环可以具有任何合适的总体形状和构造。限制套环通常由以下项中的至少一项组成:钢、不锈钢、镍铬铁合金、黄铜或它们的组合。

[0156] 如图1、图2和图3所示,限制套环140具有以下互连的区段:(1)限制区段144;(2)膨胀区段146;以及(3)膨胀区段146的起始处的过渡区段148。所示的限制套环140还包括套环紧固区段149。现在将更详细地讨论这些区段中的每一个:

[0157] 限制区段144被构造成将钒基膜110的膨胀区移离焊接连接130,从而减少焊接连接130上的应变,并允许焊接连接130的密封在膜110氢化变化期间经历的膨胀和收缩变化期间保持完好。它通过对该区段内的氢金属(H/M)膨胀提供机械约束来实现这一点。如图1最佳所示,限制区段144被构造成在钒基膜110上方从连接界面132(及其上的焊接连接130)轴向延伸到过渡区段148,该过渡区段位于膨胀区段146的起始处。这里,限制套环140的内表面150与钒基膜110的外表面152邻接,并且更优选地间隔开(例如,基本上平行间隔开)。

限制区段144的内表面限定了限制直径C,其为钒基膜110的外径D的0.95倍至1.05倍。在诸如所示实施方式的实施方式中,限制直径C大于D($C>D$)。例如,C可以是1.01D至1.05D,例如比钒基膜110的外径D大0.05mm。这里,当钒基膜处于未氢化状态时,限制区段144的内表面150的限制直径C与钒基膜110的外表面152间隔开。该间距提供了小的间隙,使钒基膜和连接器能够安装在限制套环内。限制直径还优选地不大于钒基膜110的外径D 0.12mm,以在膜氢化变化期间经历膨胀和收缩的变化期间,基本限制钒基膜110绕钒基膜110与连接器120之间的焊接连接130的移动。应当理解,在一些实施方式中,限制区段中的限制直径C可以与D基本相同,从而导致限制套环140的限制区段144的重叠部分与钒基膜110之间形成过盈配合。

[0158] 限制套环140的内表面150也优选地与焊接连接另一侧的连接器120的外表面152间隔开,通常基本上平行间隔开,并且套环还在其中的焊接连接130和连接界面123上方延伸。因此,限制套环140的该限制部分143可以在氢化膨胀和循环期间机械地约束焊接连接130的任何膨胀。

[0159] 应当理解,虽然下面讨论的尺寸是以钒基膜110的外径D来表示的,但这些尺寸同样可以用限制直径C来表达。如上所述,根据实施方式,限制区段的内表面限定了限制直径C,其为钒基膜110的外径D的0.95倍至1.05倍。

[0160] 限制区段144的长度L1被选择为提供连接界面132(及其上的焊接连接130)与膨胀区段146的足够间距。对于图1所示的实施方式,限制区段144在钒基膜110上方从连接界面132延伸到过渡区段148达至少0.25D,并且优选地从0.25D至2D。

[0161] 膨胀区段146使用斜率或曲线来控制氢化钒基膜110的膨胀,从而随着钒基膜110沿着纵向轴线X-X延伸远离焊接连接,使钒基膜110逐步膨胀到其自然直径。在膨胀区段146中,限制套环100的直径从限制直径C膨胀到膨胀后直径D2。这种逐步膨胀是由膨胀区段146的构造控制的,在所示的实施方式中,膨胀区段146具有图1至图3中的倾斜或锥形内径154,其直径从限制直径C逐步增加到膨胀区段146的远端147处的膨胀后直径D2。在所示实施方式中,从限制直径C到膨胀后直径D2的变化包括过渡区段148(下面将更详细地描述)和成角度区段145,该成角度区段包括倾斜表面,该倾斜表面具有相对于纵向轴线的膨胀角度 α ,该膨胀角度包括小于17.5度的非零角度(即,大于零至17.5度的角度,例如从0.5至17.5度,优选地从0.5至6度)。在所示实施方式中,倾斜表面约为5度。膨胀后直径D2选择得大于钒基膜氢化后的最大直径。如前所述,与不含氢的环境条件相比,在常规操作温度/压力下氢化时,钒基氢选择性膜管在一个维度/轴(如直径)上的线性膨胀可达5%。因此,膨胀后直径D2至少为1.01D,优选地至少为1.02D。然而,在膨胀预期大于最大线性膨胀的情况下,膨胀后直径D2至少可以为1.05D。然后,膨胀区段L2的长度将由膨胀角度 α 和斜坡/锥形必须达到的膨胀后直径D2的大小确定。

[0162] 如前所述,应当理解,膨胀后直径D2(图1)也将大于限制套环140的限制区段144的限制直径C。类似地,氢分离膜110氢化后的最大直径,即直径 D_{MH} (未示出),大于限制套环140的限制区段144的限制直径C,以及当金属氢分离膜110处于未氢化状态时金属氢分离膜110的外径D——这可以通过氢化过程的本质来理解。

[0163] 过渡区段148位于膨胀区段146的起始处,并在限制区段144与膨胀区段146的成角度区段145之间形成弯曲的过渡表面。如图所示,过渡区段148包括弯曲表面119,其半径R至

少为0.1D,通常为0.1D至10D。因此,过渡区段148提供弯曲表面,其被构造成当限制套环140的内表面从限制直径C过渡到膨胀区段的锥形表面时防止形成应力集中点。在这方面,当氢气被引入到钒基膜中时,氢化钒基膜(管)将在限制套环140内膨胀,并且该膨胀将受限制套环140的内表面的界限约束。在限制区段144中,钒基膜110的外表面152将与该区段的内表面150抵接。类似地,钒基膜110的外表面152将与膨胀区段146的内表面150抵接,直到达到钒基膜110的自然氢膨胀后直径的点。在过渡区段148处,氢化钒基膜110的外表面152将遵循过渡区段148的形状/曲线以从限制直径C膨胀到膨胀区段146的锥形表面154。

[0164] 应当理解,过渡区段148的长度取决于过渡半径R以及膨胀区段146的成角度区段145的平均斜率/角度。该长度取决于过渡半径的曲线与成角度区段145的斜坡之间的相交切线。对于相同的过渡半径R,膨胀角度 α 越大,过渡区段148的长度就越大,如下面关于图17所解释的。

[0165] 过渡区段148位于限制区段144的末端处并在膨胀区段146的起始处,并且从限制区段144的表面过渡到膨胀区段146的成角度区段145的锥形表面154。在一个实施方式中,如图2所示的膨胀角度 α 包括由过渡区段148提供的曲线(并且包括过渡半径R)。在替代实施方式中,锥形表面154可以不具有线性斜率,而是可以包括弯曲表面,或者包括多个曲线或斜率。例如,图2A例示了限制套环140A的实施方式,其中成角度区段145A(此处为弯曲区段)和过渡区段148A包括连续弯曲表面154A。在该实施方式中,膨胀区段146A的过渡区段148A和成角度(弯曲)区段145A遵循相同或相似的曲线并且可以共享共同的半径。尽管如此,应理解,在其他实施方式中,过渡区段148A可以位于与过渡区段148A之后的成角度(弯曲)区段145不同的曲线上。还应理解,图2A中与关于图1和图2所示和所述的特征类似的特征具有相同的附图标记,并且这些特征的描述同样适用于本实施方式。在至少膨胀区段位于至少一个曲线上的实施方式中,膨胀角度 α (在图2A中示为 α_2)包括曲线的平均膨胀角度,并且通常为小于17.5度的非零角度,例如在0.5至17.5度之间,优选地从0.5至6度。尽管如此,膨胀区段146A和锥形/弯曲/倾斜表面154A提供与如上所述相同的功能,因为它仍然将提供从限制直径C到膨胀区段146的远端147处的膨胀后直径D2平均逐步增大的直径。在这些实施方式中,平均膨胀角度还可以包括由过渡区段148提供的弯曲区段。

[0166] 如图1所示,限制套环140还包括在连接界面132上方延伸的、被构造成紧固到连接器120的区段上的套环紧固区段149。此处,连接器120包括紧固结构,在所示实施方式中,该紧固结构包括螺纹160。然而,可以使用多种其他相互接合的紧固构造。紧固区段149包括配合的紧固结构,再次是螺纹162,其被构造成将限制套环紧固区段149互连到连接器120。

[0167] 如上所述,钒基膜110包括适合用作氢选择性膜的钒或钒合金管,例如美国专利No. 10,590,516中所教导的。如该说明书中所教导的,钒基膜可以由钒或钒合金形成。通常,基于钒金属或合金在膜分离设备中使用的适用性来选择特定的钒金属或合金。在一些实施方式中,钒基膜包括钒合金,该钒合金包括:钒;含量大于0至10at%的铝;以及含量小于0.01at%的Ta,其具有大于10%伸长率的延展性,优选地大于11%伸长率。钒合金可以进一步包括选自Ti、Cr、Fe、Ni或B中的晶粒细化元素,其含量大于0至5at%,优选地在0.2至4.5at%之间。在一些实施方式中,晶粒细化元素的含量从0.1至2at%,优选地从0.1至2at%,更优选地从0.1至1at%。在一些实施方式中,钒基膜涂覆有Pd基涂层或Pd-Au基涂层。再次,应当理解,虽然所示的氢分离膜包括钒基膜110,但是膜110同样可以由其他金属

膜材料形成,例如第5族基金属或金属合金,例如钽或铌。

[0168] 图3A提供了本发明的联结和密封装置100的替代(第二)实施方式。装置100A包括许多与图1至图3中所示的第一实施方式相同的特征,其中类似的特征具有与图1至图3中使用的相同的附图标记。应当理解,上面针对第一实施方式中的那些特征的描述同样适用于图3A中所示的那些类似的特征。在该实施方式中,限制套环140A被构造成不具有第一实施方式中存在的限制区段144(图1)。与第一实施方式类似,限制套环140A被构造成从膨胀区段146的限制端144A,至少从连接界面132和焊接连接130,相对于纵向轴线X-X在钽基膜110上方轴向延伸。限制套环140A也在连接界面132和焊接连接130上方延伸,并且相对于纵向轴线X-X在钽基膜110和连接器120的至少一部分上方轴向延伸。限制套环140A的第二实施方式具有以下互连区段:(1)膨胀区段146;(2)过渡区段148;以及(3)套环紧固区段149。现在将更详细地讨论这些区段中的每一个:

[0169] 与第一实施方式类似,膨胀区段146使用斜率或曲线来控制氢化钽基膜110的膨胀,从而随着钽基膜110沿着纵向轴线X-X延伸远离焊接连接,使钽基膜110逐步膨胀到其自然直径。同样,膨胀区段包括过渡区段148和成角度区段145。限制套环100的直径从膨胀区段146的限制端144A处的限制直径C膨胀到膨胀区段146的另一端处的膨胀后直径D₂。与第一实施方式类似,膨胀区段146的成角度区段145包括倾斜表面,该倾斜表面相对于纵向轴线具有膨胀角度 α ,该膨胀角度包括小于17.5度的非零角度(即,大于零至17.5度的角度),例如从0.5至17.5度的角度,优选地从0.5至6度。同样,膨胀后直径D₂至少为1.01D,优选地至少为1.02D。然而,在膨胀预期大于最大线性膨胀的情况下,膨胀后直径D₂至少可以为1.05D。膨胀区段146的长度L₂将由膨胀角度 α 和锥形必须达到的膨胀后直径D₂的大小确定。

[0170] 限制端144A位于膨胀区段146的起始处,靠近连接界面132,并且是限制套环140A的区域,在该区域中限制套环140的内表面150与钽基膜110的外表面152邻接或间隔开。限制端144A的内表面限定了限制直径C,其为钽基膜110的外径D的0.95倍至1.05倍。

[0171] 在该实施方式中,过渡区段148从限制端/部分144A延伸到膨胀区段146中,并且包括弯曲表面119,该弯曲表面的半径R至少为0.1D,并且通常为0.1D至10D。弯曲表面使膨胀速率从限制直径起逐渐增加,直到膨胀速率在成角度区段145处达到最大值。由弯曲表面119提供的膨胀的逐渐增加减少了焊接连接130处的应变。

[0172] 限制套环140的内表面150也可以被构造成在焊接连接130和连接界面132上方延伸——如图3A中所示的实施方式所示。因此,限制套环140的该限制部分143可以在氢化膨胀和循环期间机械地约束焊接连接130的任何膨胀。

[0173] 如图3A所示,限制套环140还包括在连接界面132上方延伸的、被构造成紧固到连接器120的区段上的套环紧固区段149。此处,连接器120包括紧固结构,在所示实施方式中,该紧固结构包括螺纹160。然而,可以使用多种其他相互接合的紧固构造。紧固区段149包括配合的紧固结构,再次是螺纹162,其被构造成将限制套环紧固区段149互连到连接器120。

[0174] 尽管图1至图3A例示了钽基膜110的端部区段111之间的连接界面132上方的焊接连接130,但应该理解,可以使用其他类型的连接来代替该焊接连接130,其中限制套环140以与上述等同的方式操作。例如,该焊接连接可以替代地包括这些主体之间的任何合适的气体密封连接,例如(但不限于)焊接连接、钎焊连接、螺纹连接、O形环密封连接等。

[0175] 即使使用图1至图3A所示的限制套环140,在焊接连接130处仍有可能产生泄漏,从

而导致失去维持高纯度氢气生产的能力。图4至图8教导了本发明的联结和密封装置200A和200B的第三实施方式,其设计有进一步的密封特征,以防在氢化和由此导致的钒基膜210膨胀时发生焊缝失效和/或可能影响焊缝的缺陷。

[0176] 在该实施方式中,限制套环240A和240B可以被构造成既提供机械约束,又具有为密封完整性提供后备的区段,以减少仅对焊缝的依赖以实现密封完整性。这有助于将焊接连接230与外部加工条件的变化隔离开来。该二次密封被设计成隔离焊接连接230,并且可以在循环或其他操作变化期间发生焊缝失效的情况下提供附加密封的后备层/缓冲。

[0177] 如图4至图8所示,限制套环240A和240B具有两种不同的构造,其针对钒基膜210的特定端部而设计,限制套环240A和240B被设计成装配到该特定端部上。

[0178] 因此,各个钒基膜210将包括:

[0179] 1. 流动端连接器套环240A,其包括被设计成与钒基膜210的流动/法兰端连接的管状密封延伸端270;以及

[0180] 2. 盲塞套环240B,其在钒基膜210的盲端上形成端盖。

[0181] 应当理解,流动端连接器套环240A和盲塞套环240B两者都包括与第一实施方式相同的以下特征。应该理解的是,与第一实施方式类似的特征被提供相同的附图标记加上100,并且上面针对第一实施方式的那些特征的描述同样适用于图4至图8中所示的那些特征。这些特征是:

[0182] (1) 钒基膜210,其包括适合用作氢选择性膜的钒或钒合金管。钒基膜210具有绕纵向轴线X-X的外径(D)。

[0183] (2) 连接器220,其包括金属流体连接配件(优选地为金属气体连接配件),该金属流体连接配件由与钒基膜210不同的金属或金属合金形成,通常为钢、不锈钢、镍铬铁合金、黄铜、因科耐尔合金、因科洛伊合金或它们的组合中的一种。连接器220包括连接器结构222,其被构造成在其上接收钒基膜110的端部区段111。在所示的实施方式中,连接器结构222包括呈截头圆锥形区段形式的倾斜区段。然而,应该认识到其他构造也是可能的。如下文更详细地解释的那样,用于流动端连接器套环240A和盲塞套环240B的连接器220的确切构造是针对钒基膜210的相应端部(流动端或盲端)的功能定制的。

[0184] (3) 焊接连接230,其位于钒基膜210的端部区段211与连接器结构222之间的连接界面232上方,此处钒基膜210的端部区段211基本上与连接器结构222的相邻面邻接或重叠。焊接连接230包括围绕连接界面232并且在连接界面232上方周向延伸的连续焊缝。

[0185] (4) 限制套环240A、240B,其被构造成至少从连接界面132和焊接连接130延伸,并且相对于纵向轴线X-X在钒基膜110上方轴向延伸。所示的限制套环140包括基本上圆柱形的管。然而,应该认识到,限制套环240A、240B可以具有任何合适的总体形状和构造。限制套环240A、240B通常由以下项中的至少一项组成:钢、不锈钢、镍铬铁合金、黄铜或它们的组合。流动端连接器套环240A实施方式和盲塞套环240B实施方式中的每一个均具有互连区段:(A) 限制区段244;(B) 膨胀区段246;以及(C) 过渡区段248,如上文针对第一实施方式所述,其细节同样适用于该第二实施方式。与第一实施方式的构造差异在于限制套环紧固区段249的构造。

[0186] 在图4至图6中例示了流动端连接器套环240A。在该实施方式中,连接器220包括流连接配件,该流连接配件包括如上所述的一端处的连接结构222;以及远离连接界面纵向延

伸到远端225的管状延伸区段223。该管状延伸部223包括螺纹连接器260,该螺纹连接器靠近连接结构222端、被设计成与流动端连接器套环240A的套环紧固区段249的连接区段251螺纹接合。此处,限制套环紧固区段249在连接界面232上方延伸至第一连接区段251。紧固区段249具有配合的紧固结构,再次是螺纹262,其被构造成将限制套环紧固区段249互连到连接器220。限制套环紧固区段249还包括螺纹密封端265,该螺纹密封端被构造成密封并互连到压缩配件272(例如,诸如Hy-Lok型压缩配件或Swagelok型连接器之类的压缩配件),并且使用套圈274(优选地石墨套圈)来密封在管状延伸部223之间。所示的压缩配件272包括密封螺母,该密封螺母被构造成螺纹紧固至密封区段的远端紧固端。然而,可以使用任何合适的压缩配件和配合的紧固装置将压缩配件272装配到流动端连接器套环240A的密封端265上。压缩配件272和套圈274旋紧到流动端连接器套环240A的密封端265上,以在压缩配件272和套圈274与管状延伸部223的一部分之间创建流体密封。套圈274可以具有任何合适的构造。因此,如图4所示,围绕焊接连接230的二次密封包括:

[0187] (1) 焊接连接230的上游:当钒基管210在氢化时膨胀以机械地约束在那些区段244、246中时,在限制区段244和膨胀区段246的一部分中将钒基管210密封到限制套环240A;以及

[0188] (2) 焊接连接230的下游:压缩配件272和套圈274与管状延伸部223的一部分之间的密封。

[0189] 在图7和图8中例示了盲塞套环240B。在该实施方式中,连接器220包括盲塞/端盖配件,该盲塞/端盖配件包括如上所述的一端处的连接结构222以及盲端223A。该盲端223A包括实心区段,该实心区段具有螺纹连接器260A,该螺纹连接器被设计成与盲塞套环240AB的套环紧固区段249A的连接区段251A螺纹接合。这里,限制套环紧固区段249A在连接界面232上方延伸到第一连接区段251A。紧固区段249A具有配合的紧固结构,再次是螺纹262A,其被构造成将限制套环紧固区段249A互连到连接器220。限制套环紧固区段249还包括封盖端266,该封盖端包括附接至紧固区段249A并从紧固区段249A延伸的、被构造成完全密封限制套环240B内的连接器260A的盲端223A的密封盲盖。该构造确保了在钒基膜210的盖端侧上没有泄漏点。

[0190] 图1至图3所示的联结和密封装置100可以采用以下方法形成:

[0191] 步骤1:钒基膜的制备:

[0192] 将合适的钒基膜管110切割成合适的长度,然后将各个端部修整成直角,以形成适用于钒基膜110的端部区段111的端面311,该端面与连接器120的连接器结构122的相邻面重叠。这是通过将钒基膜管110夹在夹具300中来实现的,该夹具将管保持垂直于平面研磨盘304(或其他等效研磨装置)的工作表面302。然后将该夹具300保持在平面研磨盘304上并且研磨端面311直到管110的端面311呈直角。

[0193] 步骤2:焊接以创建接头/连接:

[0194] 如图1所示,钒基膜管110的端部区段111安装在连接器120的连接器结构122的斜坡表面上,其中钒基膜管110和连接器结构120在连接界面132处接触。然后焊接该连接界面132,例如激光焊接,优选地是自生焊接(不添加填充物焊丝),以形成焊接连接130。在一些实施方式中,该焊接分两次完成。图10中例示了完成的焊接连接130的截面。该图中,虚线310表示焊接前钒基膜的原始形状,虚线312表示不锈钢连接器的原始形状。由于焊接连接

130的表面齐平或略低于钒基膜和不锈钢连接器的表面,因此紧密配合的限制套环140可以在焊接连接上方滑动。

[0195] 步骤3:装配限制套环:

[0196] 最后,如关于图1至图3所示和所述,将限制套环140装配在钒基膜管110和焊接连接130上方,以从连接界面延伸并相对于纵向轴线X-X在钒基膜管110上方轴向延伸。如图1所示,限制套环140定位在焊接连接130上方,并使用连接器区段149中的螺纹连接器162保持在连接器结构122上。

[0197] 氢化之后,钒基膜110膨胀,并且限制套环140在靠近焊接连接130的限制区段144中约束钒基膜110。当钒基膜110氢化时,膨胀区段146的锥形提供了逐渐膨胀到该钒基膜110的最终无约束尺寸。

[0198] 应当理解,也可采用相似的方法来形成根据本发明第三实施方式的联结和密封装置200A和200B。

[0199] 还应当理解,使用本发明的联结和密封装置的管状膜可以并入管状催化膜反应器(CMR)中,例如如美国专利No.10,590,516中所教导的,同样应当理解其内容通过此引用并入本说明书中。如US10,590,516所述,并入管状膜的CMR可用于从含氢气体(如合成气)中选择性地提取氢气,以产生提余液(H_2 贫化合成气)和 H_2 渗透物。

[0200] 示例

[0201] 示例1——应力分析

[0202] 图1至图3所示的联结和密封装置100是在SolidWorks (Solidworks Simulation Professional (SSP) 软件包 (版本2021Service Pack 5.1,可从美国马萨诸塞州沃尔瑟姆的Dassault Systems SolidWorks Corporation获得))中绘制的,并在考虑了典型操作压力/温度期间的温度和氢化引起的钒基膜膨胀的情况下进行了应力分析。

[0203] 连接焊缝的外表面处的轴向应力和环向应力仅基于上述SolidWorks的模型输出。

[0204] 图11中例示了当钒基膜110因氢化而膨胀时,限制套环140、连接器120和钒基膜110的径向位移的应力分析结果。在图11中,径向位移用颜色标记,红色比蓝色表示更大的位移。如图11所示,限制套环140基本上约束了钒基膜110在限制区段144中的显著膨胀,其中大部分径向位移发生在膨胀区段146和过渡半径区段148中。建模结果(从浅蓝色过渡到橙色/红色)示出了锥形充当逐渐允许从区段144中的受约束状态膨胀到区段146中的完全自然膨胀后尺寸的手段。

[0205] 示例2——在氢化物膨胀下,膜和焊接接头中的应力模拟

[0206] 背景

[0207] 当膜的钒成分经历氢化过程(吸收氢,也称为氢化)时,相对于晶格中所含的氢量,金属会发生显著的膨胀。膜安装/密封装置中不同材料的组件(不锈钢、钒-不锈钢合金焊缝)不会经历这种膨胀,因为它们不会经历相同规模的氢吸收(如果有的话)。因此,由于膨胀速率不匹配,在操作期间会在它们与膜的界面处引起显著的应力。过去各种条件下焊缝和膜的失效被归因于这种应力。

[0208] 应力模拟方法

[0209] 若干挑战阻碍了在操作期间进行物理材料测试和测量的机会,因此为了了解关键位置处的应力,使用Solidworks Simulation Professional (SSP) 软件包 (版本

2021Service Pack 5.1,可从美国马萨诸塞州沃尔瑟姆的Dassault Systems SolidWorks Corporation获得)进行了有限元分析 (FEA) 研究。值得注意的是,SSP本身并不支持氢化物晶格膨胀现象,因此需要一种自定义的方法来模拟这种膨胀。

[0210] 材料在热膨胀下的模拟是SSP的一项核心能力,使得能够对氢化物膨胀下的预期效应进行建模,例如:

[0211] • 各向同性膨胀与温度(氢含量)成比例

[0212] • 内部应力分布取决于温度梯度(氢含量梯度)

[0213] • 不同热膨胀系数(氢化物膨胀系数)的材料之间的接触行为

[0214] 金属的机械性质在升高的温度下会发生显著变化,因此采用组合的热+氢化物膨胀分析方法来深入了解操作条件下(温度和处于压力下的氢气)可能出现的失效机制。选择了325°C的标称稳态温度,并调整了材料性质以反映预期的拉伸强度降低。

[0215] 关于钒氢化物性质的实验数据是通过对钒氢化物进行同步加速器分析获得的,采用原位(非环境)同步加速器X射线粉末衍射来i) 测量氢诱导的晶格膨胀,以及ii) 钒基合金中的氢化物形成。获得了不同温度和不同氢分压下钒氢化物形成的数据,并将其用于估算每种条件下的晶胞体积,从而推断出氢诱导的晶格膨胀/体积膨胀。该实验数据与预期的最大实际氢吸收水平相匹配,其中H/M或氢与金属的比率为~0.65。值得注意的是,可以根据使用Hiden Isochema Sieverts钻机在不同温度和氢分压下获得的实验数据来获得钒基膜中氢与金属原子的比率(H/M)。该建模表明,对于V基膜而言(氢与金属的比率(H/M)为~0.65,温度为300至400°C,H₂分压达15bara),在预期的最大实际水合处:

[0216] • V-膜的最大体积膨胀约达+15%;以及

[0217] • V-膜的最大线性膨胀(E_h) 约达+5%。

[0218] 在两种情况下,膨胀程度都根据H-吸收量(即,吸收的氢与金属或H/M比率)而变化。

[0219] 为了将该值纳入膨胀分析,确定了针对钒的氢化物膨胀的特定的基于温度的系数(α_h):

$$\alpha_h = \frac{E_h}{\Delta T}$$

$$[0220] \quad \alpha_h = \frac{5 * 10^{-2}}{325 - 25} = 1.67 * 10^{-4} \frac{m}{mK}$$

[0221] 结合已知的针对钒的热膨胀系数($\alpha_t = 8 * 10^{-6} \frac{m}{mK}$),得出组合膨胀系数 α_r :

$$[0222] \quad \alpha_r = \alpha_t + \alpha_h$$

$$[0223] \quad \alpha_r = 8 * 10^{-6} + 1.67 * 10^{-4}$$

$$[0224] \quad \alpha_r = 1.75 * 10^{-4} \frac{m}{mK}$$

[0225] 完成后,相对于预期的总膨胀(热和氢化物)检查了325°C稳态模拟的无约束膜区段的变形后几何形状,并确认为~5.24%。

[0226] 检验了膜/配件组件的关键区段中形成的应力分量的详细模型输出,并将其用于告知焊接参数和应力释放环的设计,重点是减少应力集中并最小化焊缝处的应变。

[0227] 环向应力和轴向应力是经由来自SolidWorks建模软件包(版本2021Service

Pack5.1,可从美国马萨诸塞州沃尔瑟姆的Dassault Systems SolidWorks Corporation获得)的标准输出获得的。

[0228] 结果

[0229] 图12至图14的 (B) 提供了氢化物晶格膨胀以及环向应力和轴向应力的Solidworks建模结果。

[0230] 图12例示了膜和焊缝上的经建模的应力分量,包括施加在钒基膜110和焊接连接130上的轴向应力和环向应力,其中:拉伸(正);以及压缩(负)。

[0231] 图13例示了建模结果,示出了当钒基膜110被氢化时,对于图1至图3中所示的联结和密封装置100,钒膜的内表面在连接界面处的轴向应力与距焊接连接的距离的关系图(A);以及钒基膜110的内表面在连接界面处的环向应力与距焊接连接的距离的关系图(B)。钒基膜110的未氢化外径为9.54mm。

[0232] 如图13的(A)和图13的(B)所示,如果限制套环的内径过大(松配合-9.75ID),我们会在V基膜-配件界面(焊接连接)处看到较大的压缩轴向应力和较高的拉伸应力。实验发现,>9.75mm的套环会持续失效,而一旦V基膜被氢化(即,氢渗透开始),三个膜中的带有9.65mm套环的第一个在操作至少1000小时后仍然保持坚固。

[0233] 如图14的(A)和图14的(B)所示,较小的过渡半径R会使轴向应力集中在该点处,并导致钒基膜110的内面和外面上的最大应力显著增加。因此,过渡半径规格目前指定为10mm,约为钒基膜110的外径的1倍。然而,增大至钒基膜110的外径的大约1.5倍(即,15mm)或更高可能有助于进一步降低应力集中分布。

[0234] 示例3——不同膨胀角度的应力膨胀区段的模拟

[0235] 使用Solidworks Simulation Professional (SSP) 软件包(版本2021Service Pack5.1,可从美国马萨诸塞州沃尔瑟姆的Dassault Systems SolidWorks Corporation获得)进行建模,以确定在不同平均膨胀角度下图1所示的套环的膨胀区段中的纵向弯曲应力。建模针对5mm过渡半径(即~0.5D)进行。图15和图16提供了平均膨胀角度为0.5、1、3、5、6、10和17.5度时膜的外表面处的纵向弯曲应力的应力建模结果。图15对来自过渡区段末端的应力进行建模,图16对来自过渡区段起始处的应力进行建模。值得注意的是,在图15中所示的线中,10度和17.5度的线完全重叠,并且在图16中除了0mm后的谷值外也重叠。

[0236] 如图15和图16所示,一般规则似乎是成角度区段145的角度越小,纵向应力结果越好。然而,这种应力优势需要与材料浪费的实际要求相平衡。在非常小的角度下,例如低于0.5度,会存在大量废料,覆盖大量膜。

[0237] 针对各个平均膨胀角度存在两个应力峰值,如图15最佳示出:

[0238] • 第一峰值,在锥形区段的起始处(在膨胀区段的过渡区段与成角度区段的相交的点处)的“进入点”处。

[0239] • 第二峰值,在膜与套环失去接触的“分离点”处。

[0240] 如图15和图16所示,对于成角度区段145的小角度,峰值很好地间隔开。随着角度的增加,峰值会聚集在一起并叠加,形成不理想的高峰值应力。

[0241] 示例4——套环内半径膨胀速率

[0242] 基于图1所示的膨胀区段,针对半径为5mm的过渡区段和膨胀角度分别为1、3、5、6、10和17.5的成角度区段145,针对距过渡半径起点的距离(mm)建模了套环的膨胀区段的膨

胀速率 (mm/mm)。膨胀速率沿着过渡区段148从限制端开始增大,直到膨胀速率在成角度区段145的起始处达到最大值。成角度区段148具有恒定的膨胀速率(其为恒定的斜率),该膨胀速率是膨胀区段146的最大膨胀速率。

[0243] 图17中例示了结果。如图所示,成角度区段145的膨胀角度越大(膨胀速率越大),则需要越长的过渡区段148。该长度取决于过渡半径的曲线与膨胀区段的成角度区段的斜坡之间的相交切线,因此,膨胀角度越大,该长度就越大。

[0244] 图17中建模的不同成角度区段145的径向膨胀速率 (mm/mm) 是图17中相应膨胀区段146的最大膨胀速率。过渡区段148的膨胀速率增加到最大膨胀速率,该最大膨胀速率沿着膨胀区段146位于过渡区段148与成角度区段145相交的点处。

[0245] 上面的讨论适用于膨胀区段的径向膨胀速率(单位为mm/mm),但同样适用于膨胀区段146的膨胀角度。过渡区段148的膨胀角度增大至最大膨胀角度,该最大膨胀角度沿着膨胀区段146位于过渡区段148与成角度区段145相交的点处。成角度区段145的膨胀角度可以被认为是膨胀区段146的最大膨胀角度。

[0246] 当本说明书(包括权利要求书)中使用术语“包括”、“包含”时,应将其解释为指定所述特征、整体、步骤或组件的存在,但不排除一个或更多个其他特征、整体、步骤、组件或其组的存在。

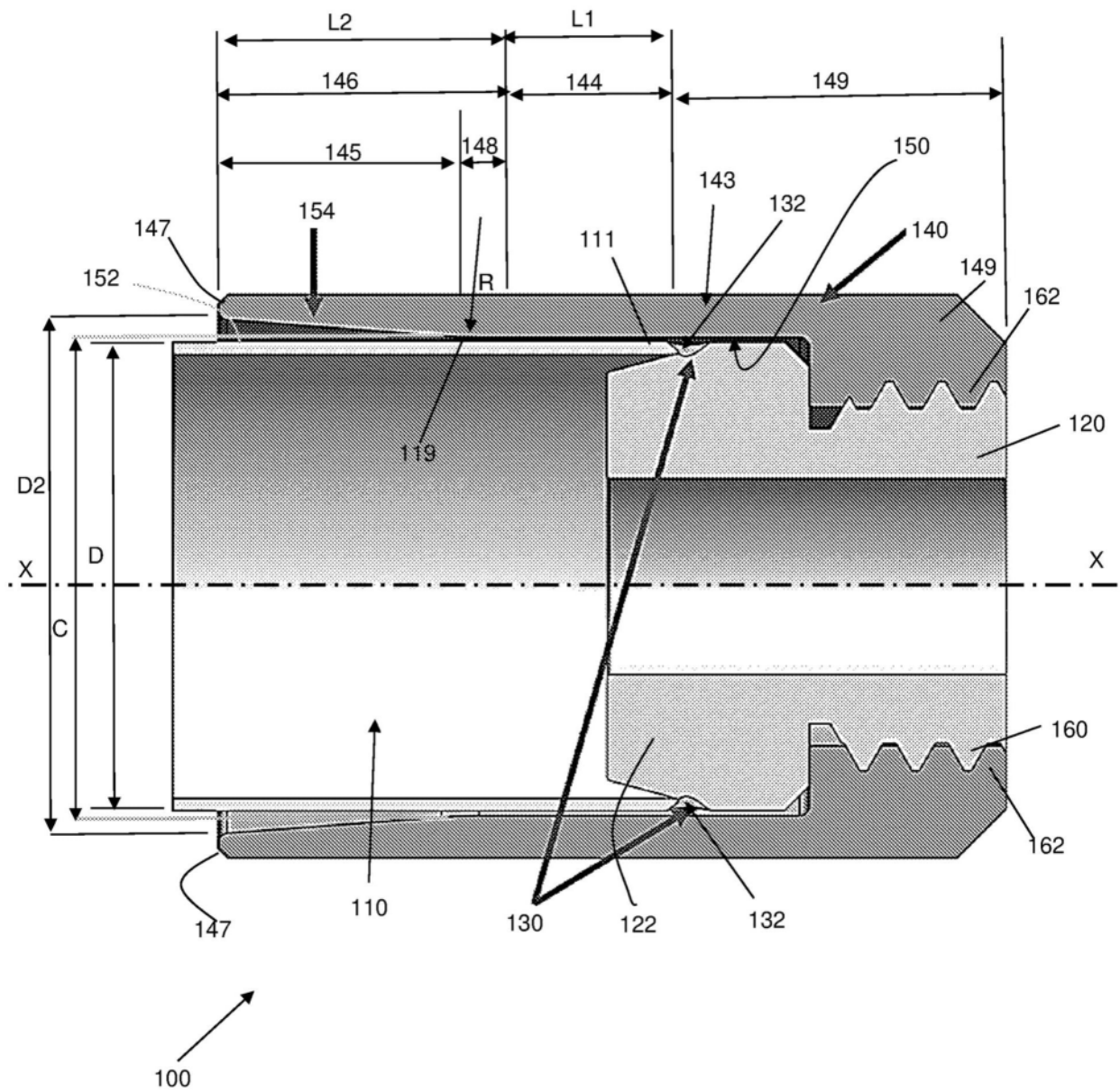


图1

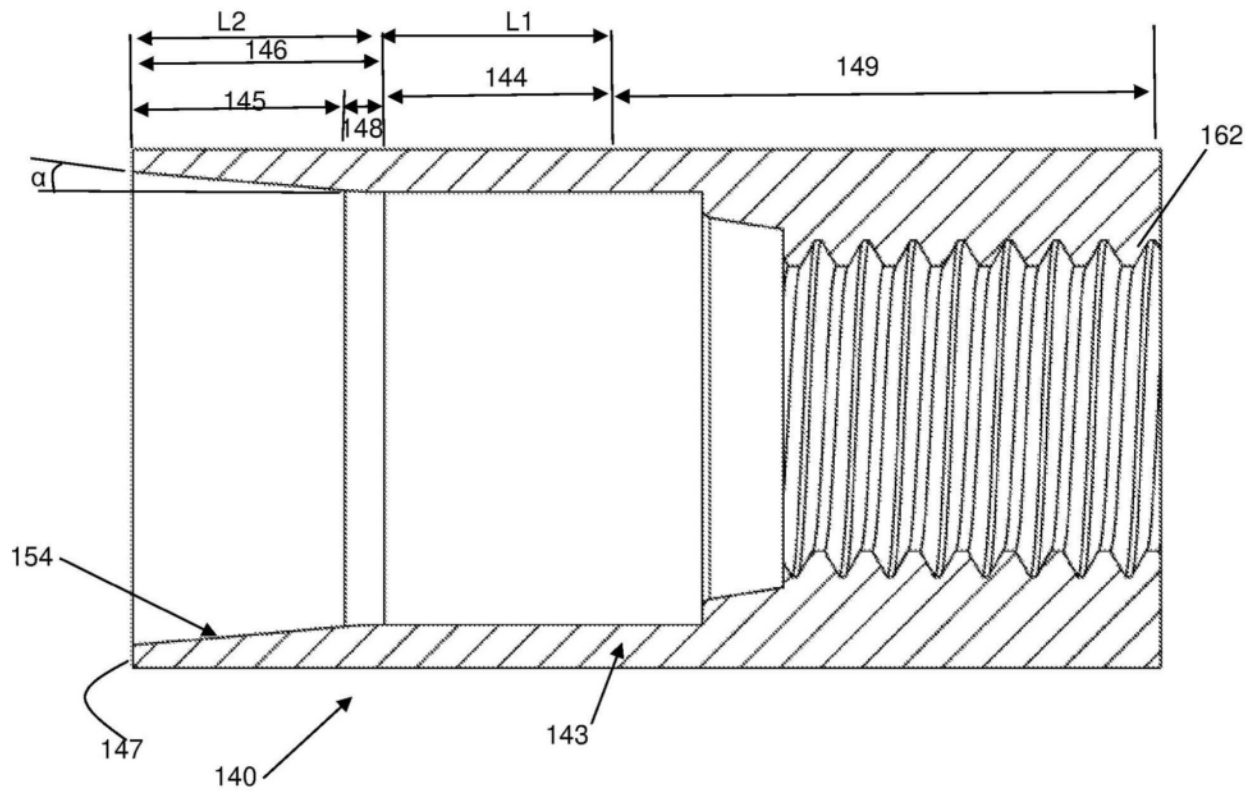


图2

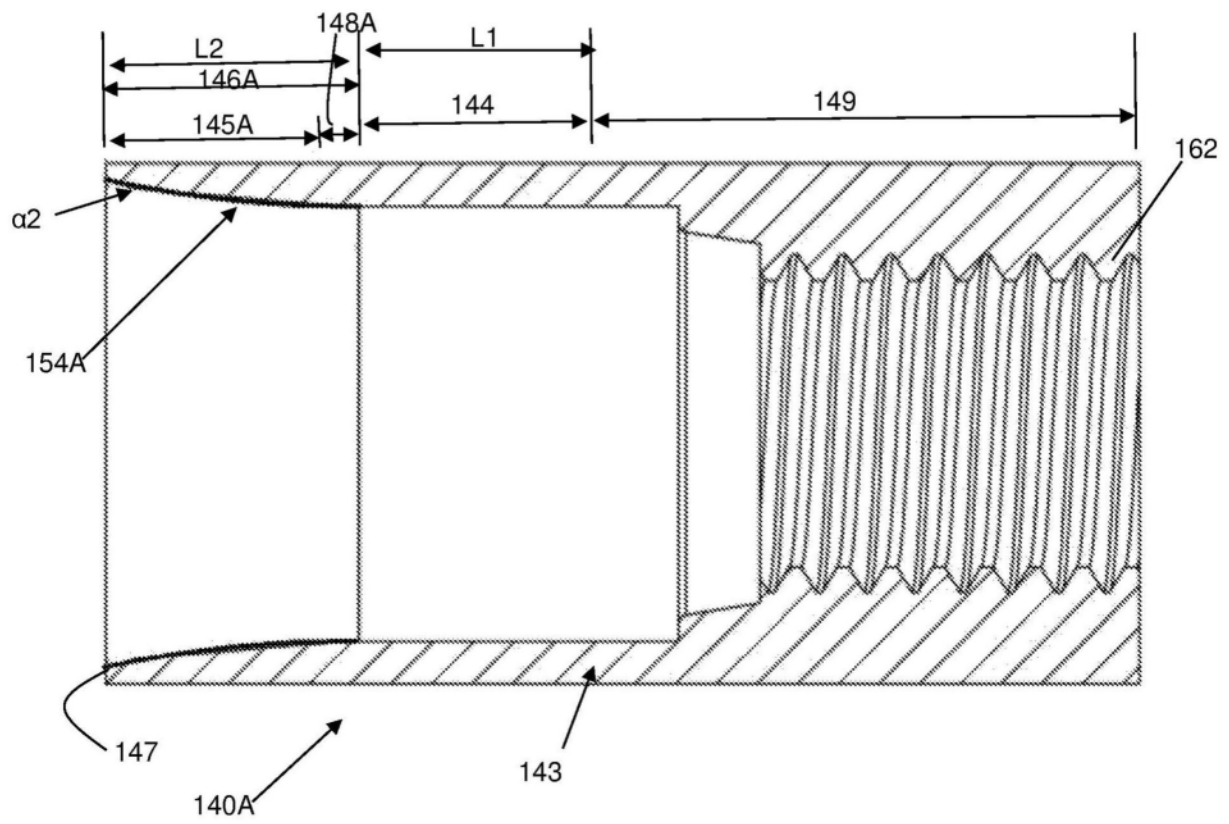


图2A

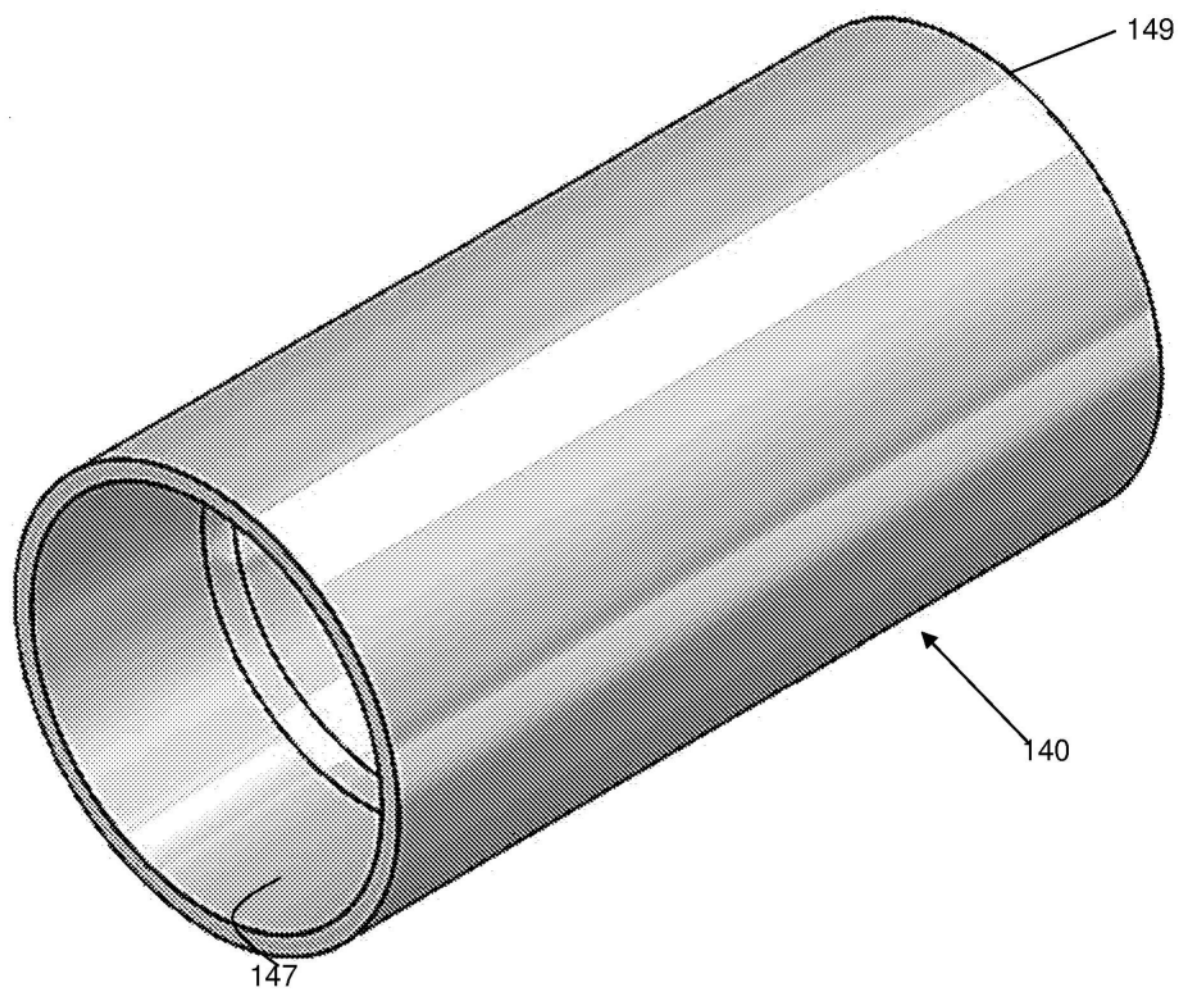


图3

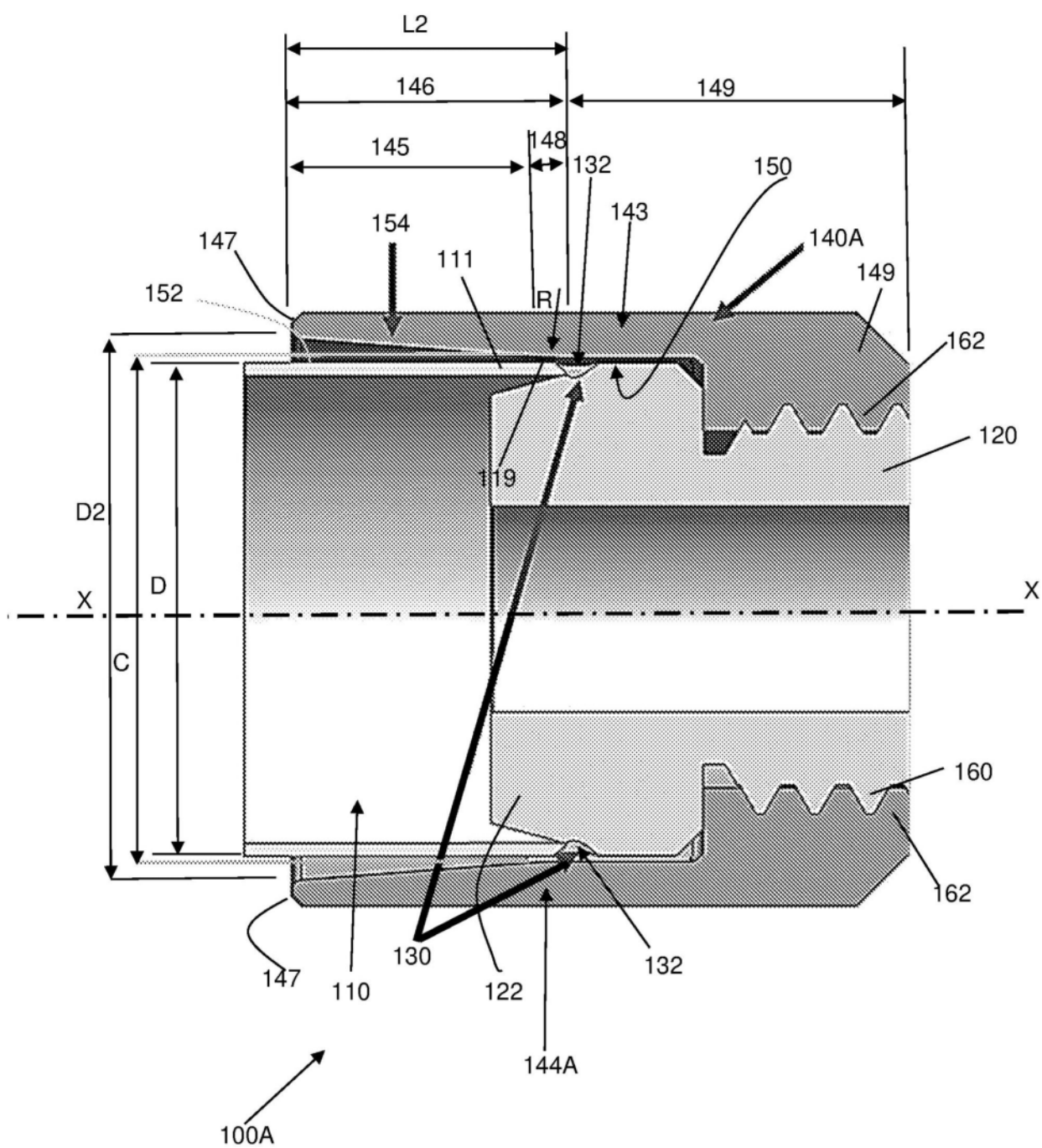


图3A

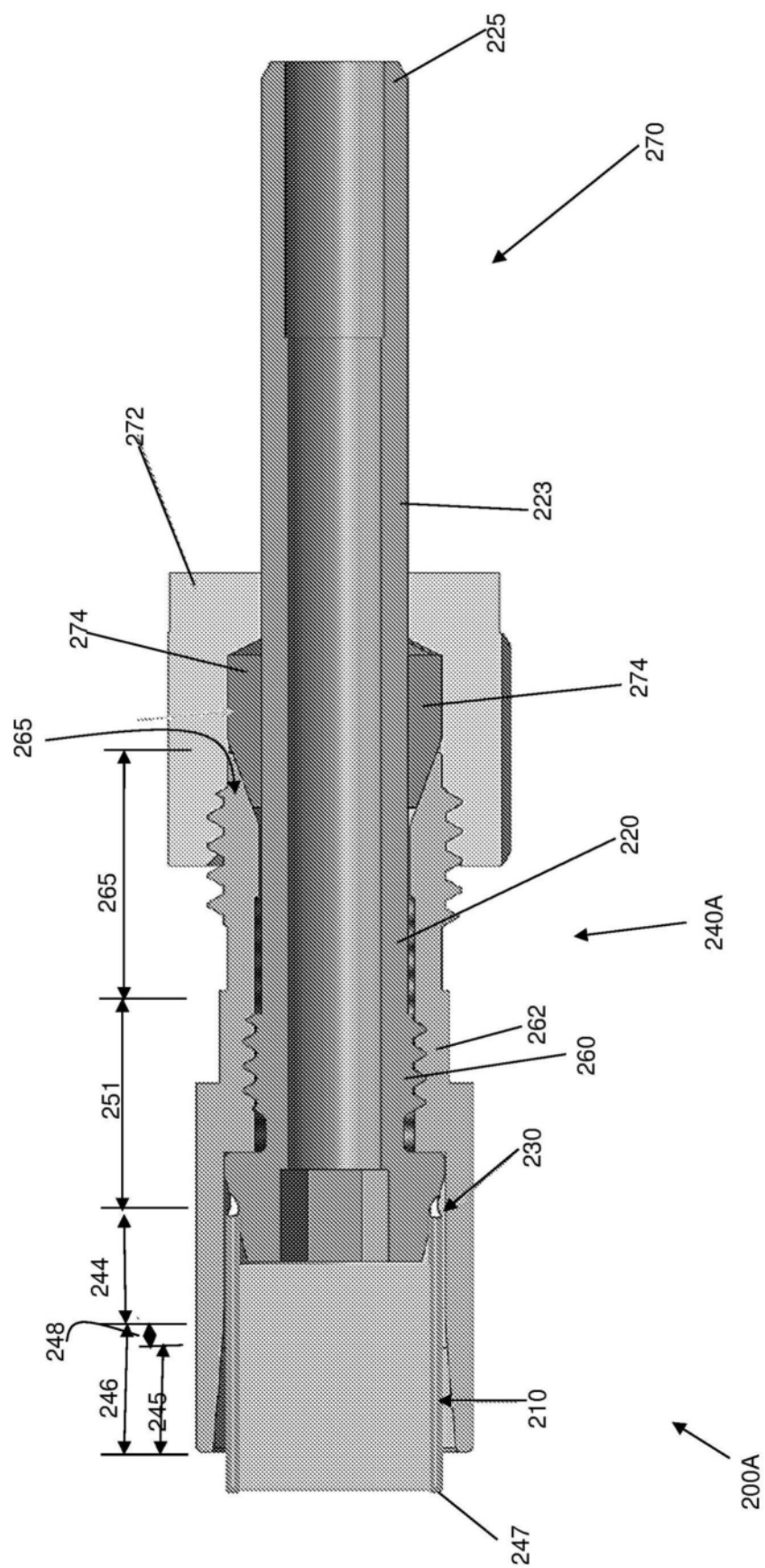


图4

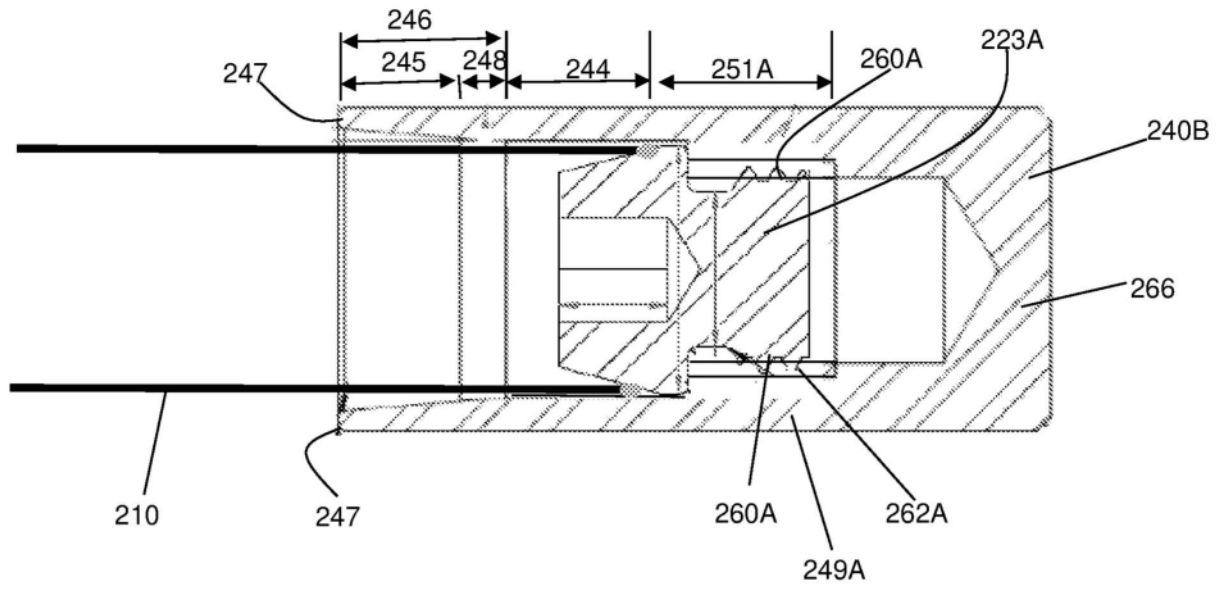


图7

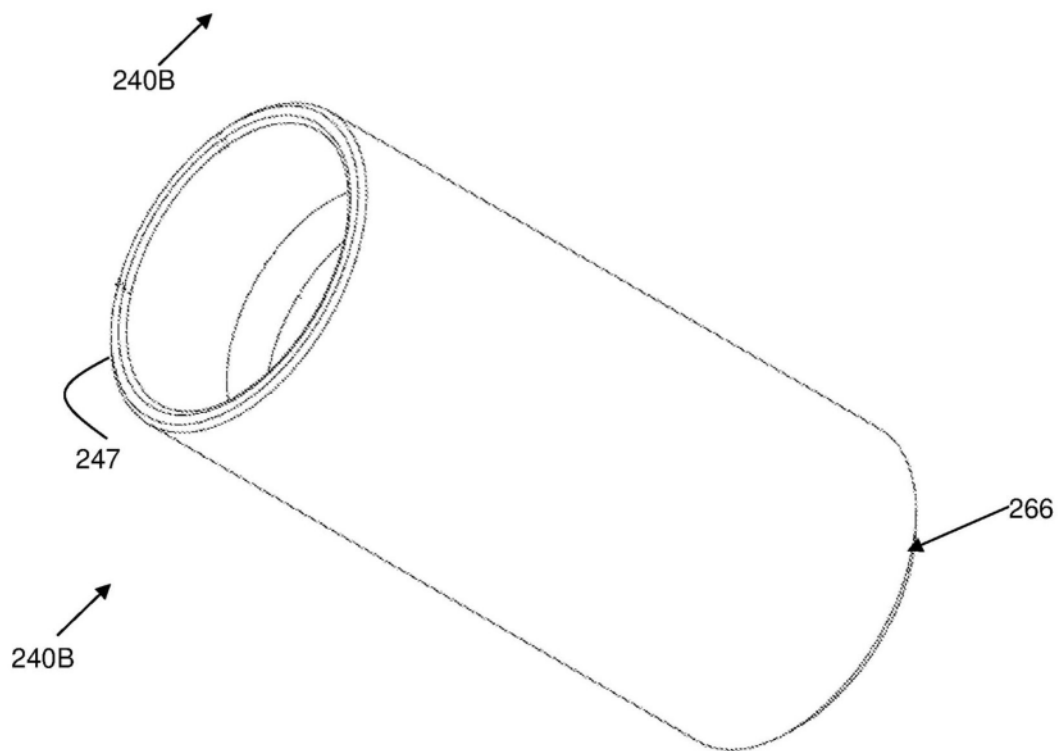


图8

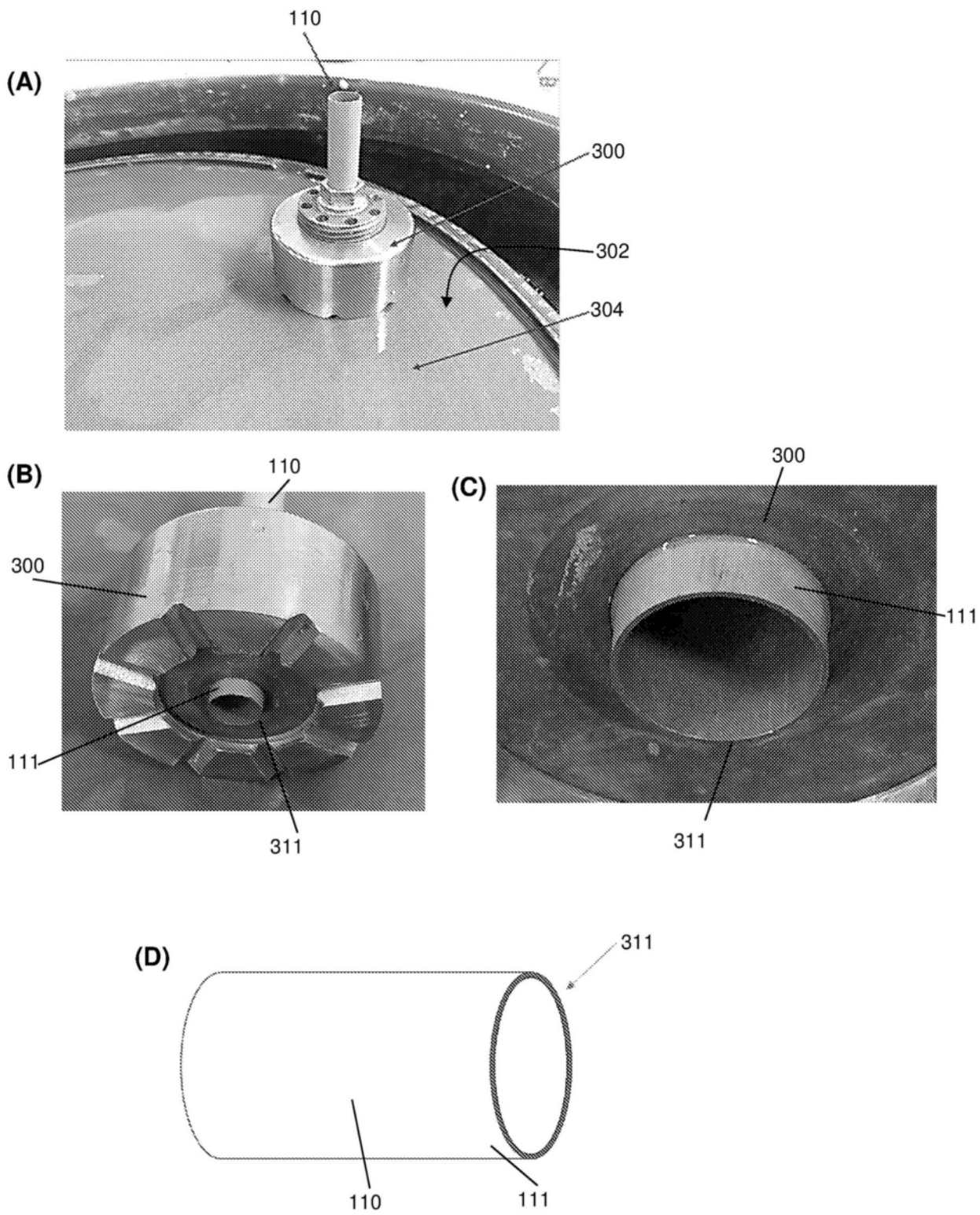


图9

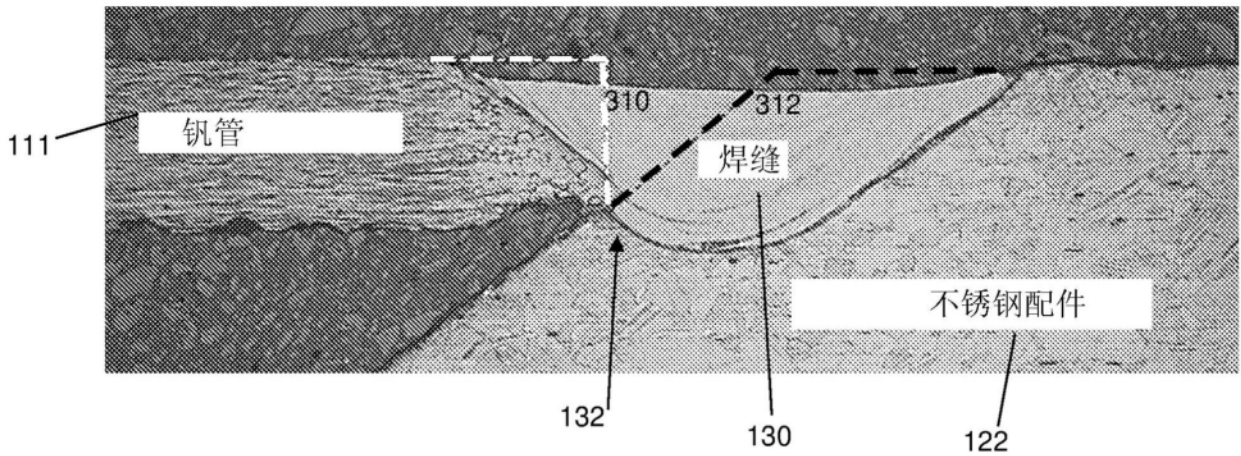


图10

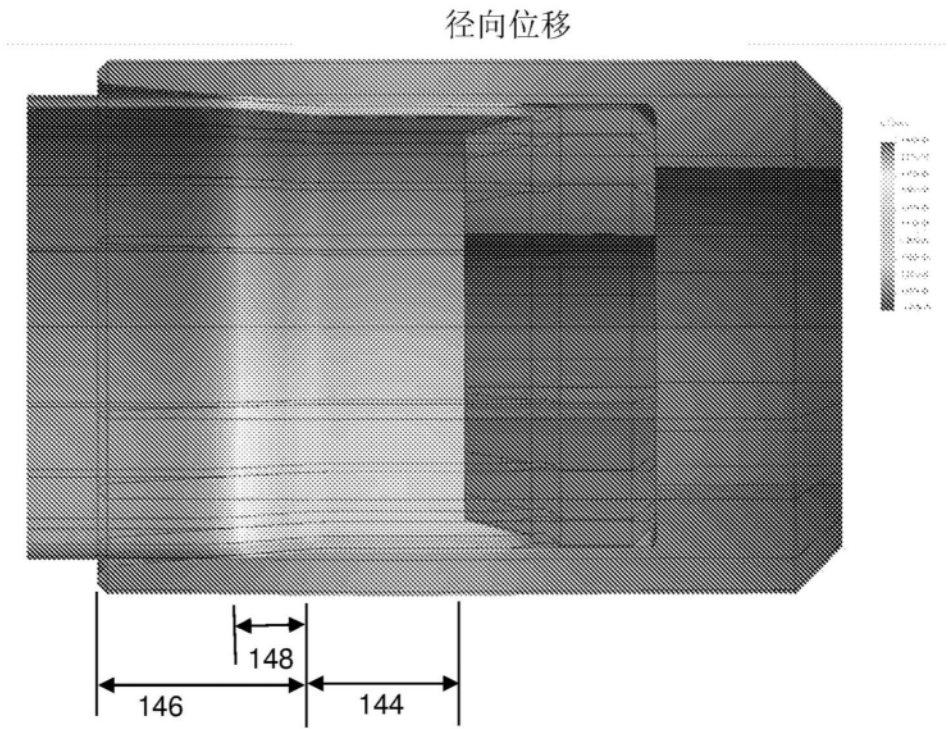


图11

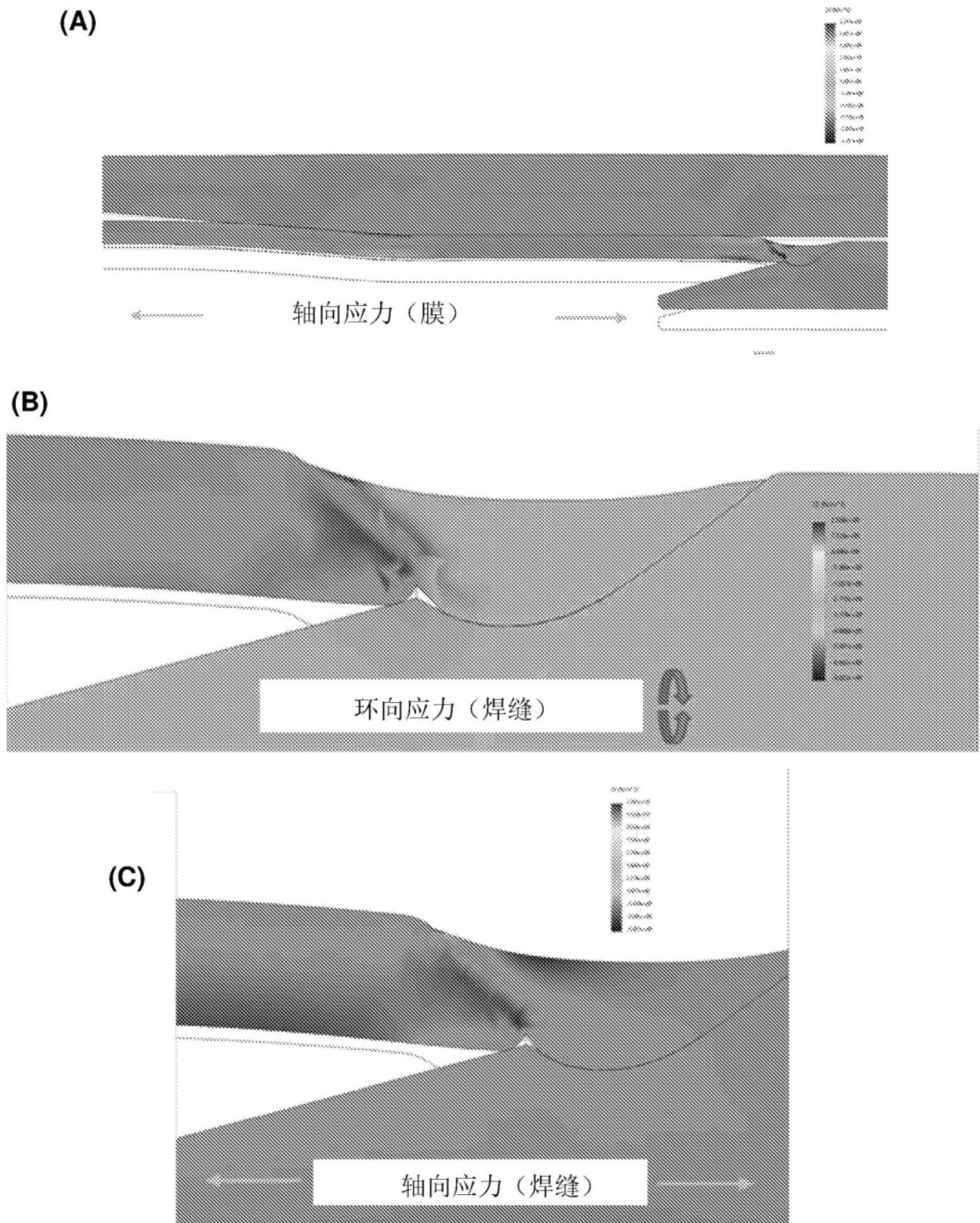


图12

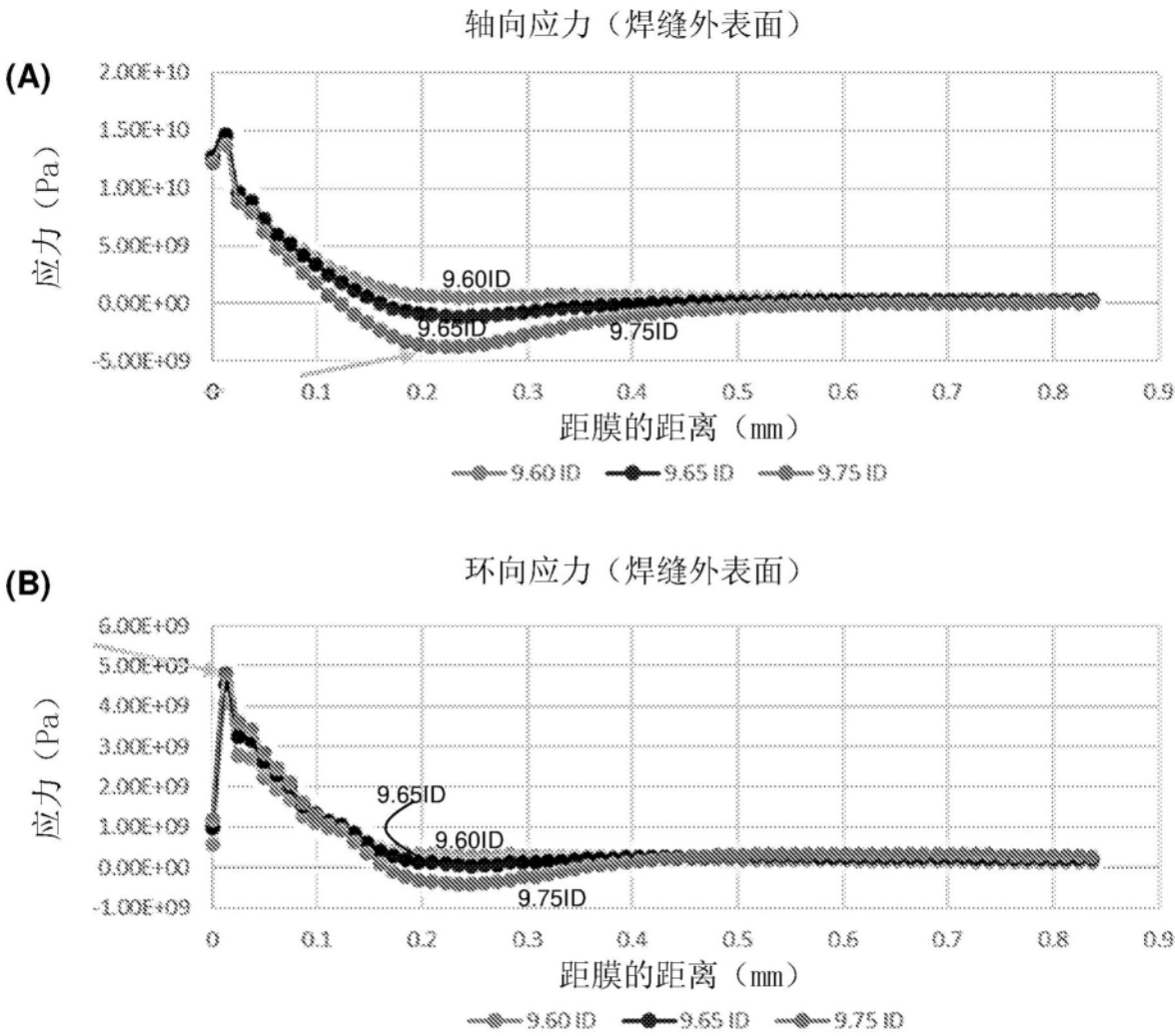


图13

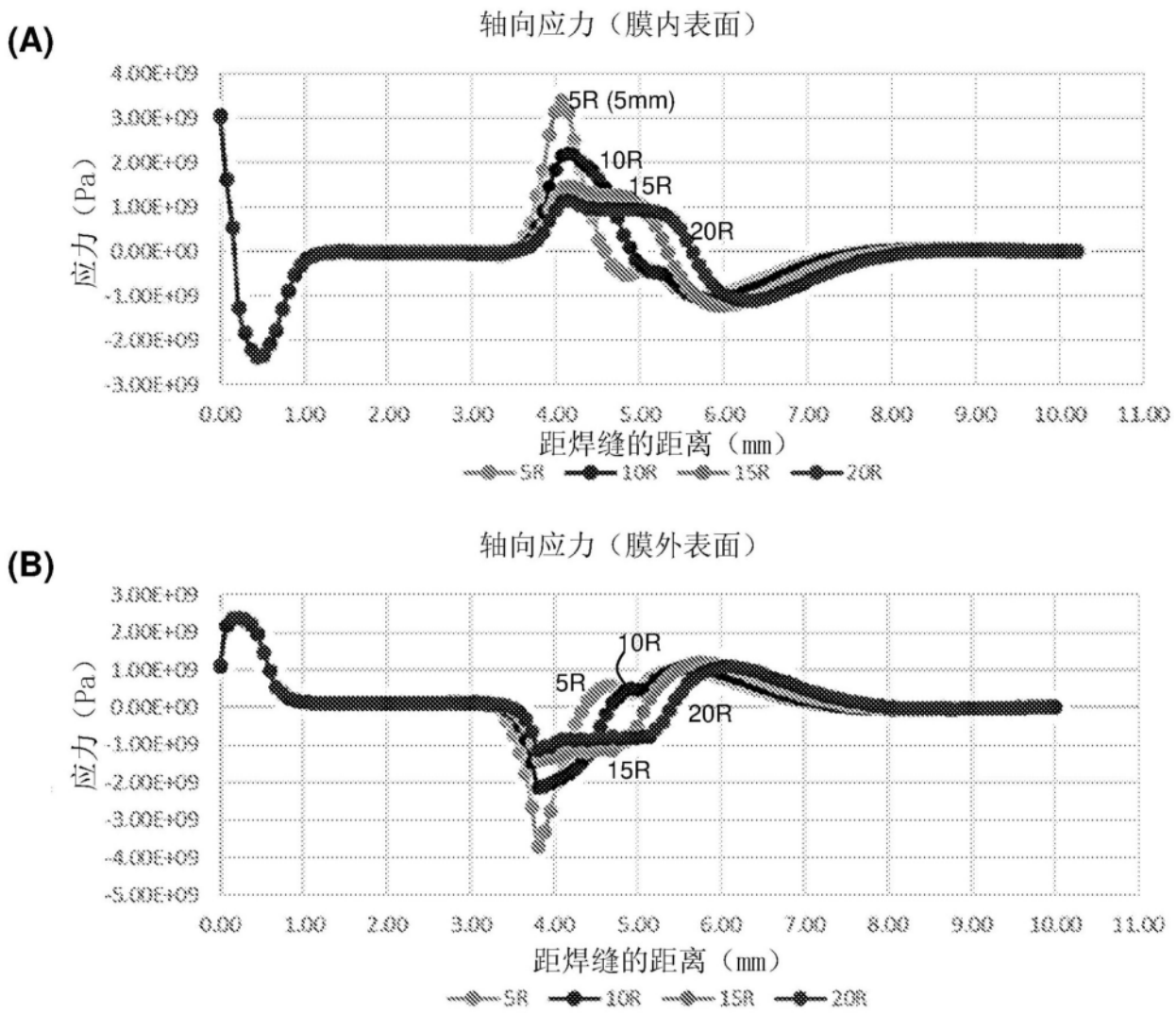


图14

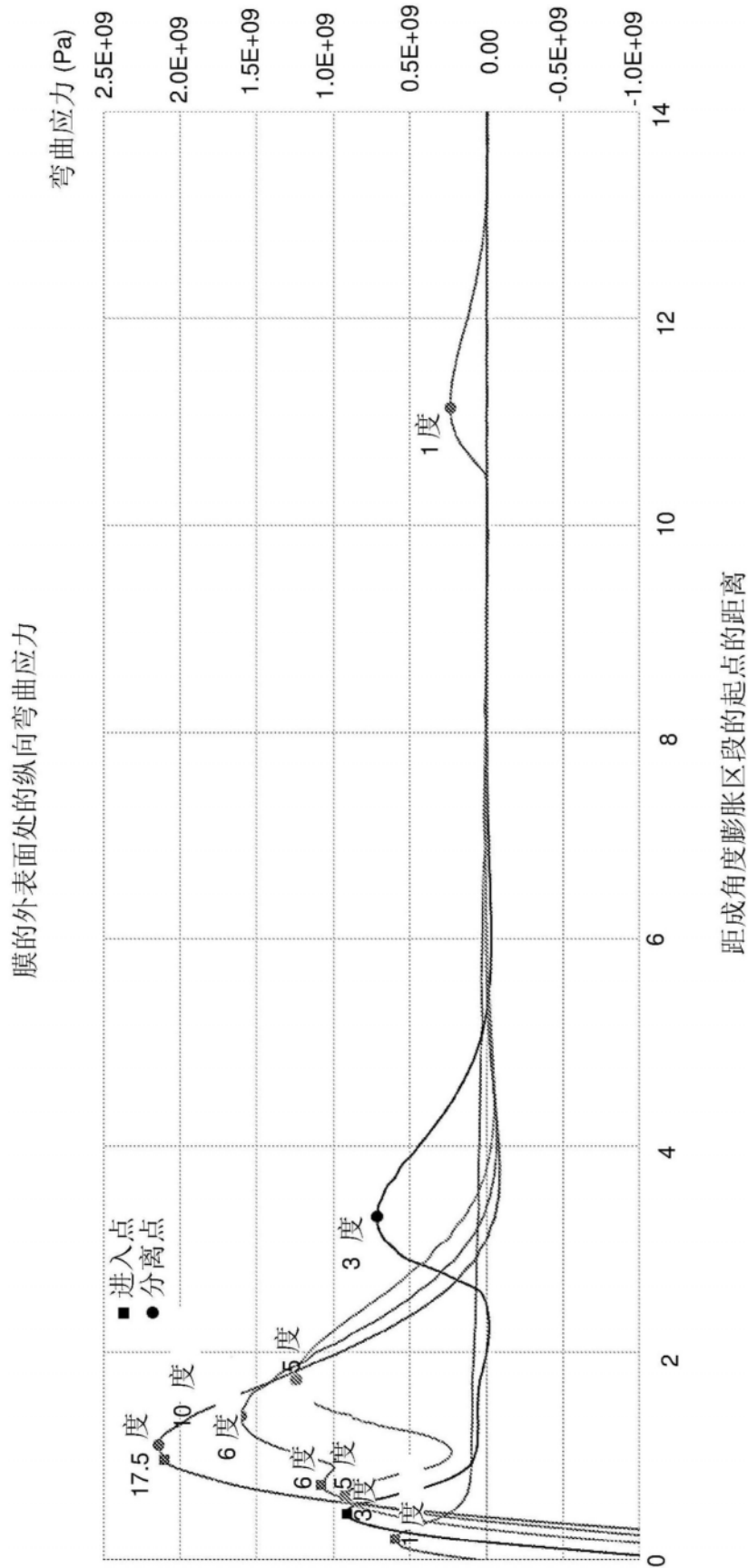


图15

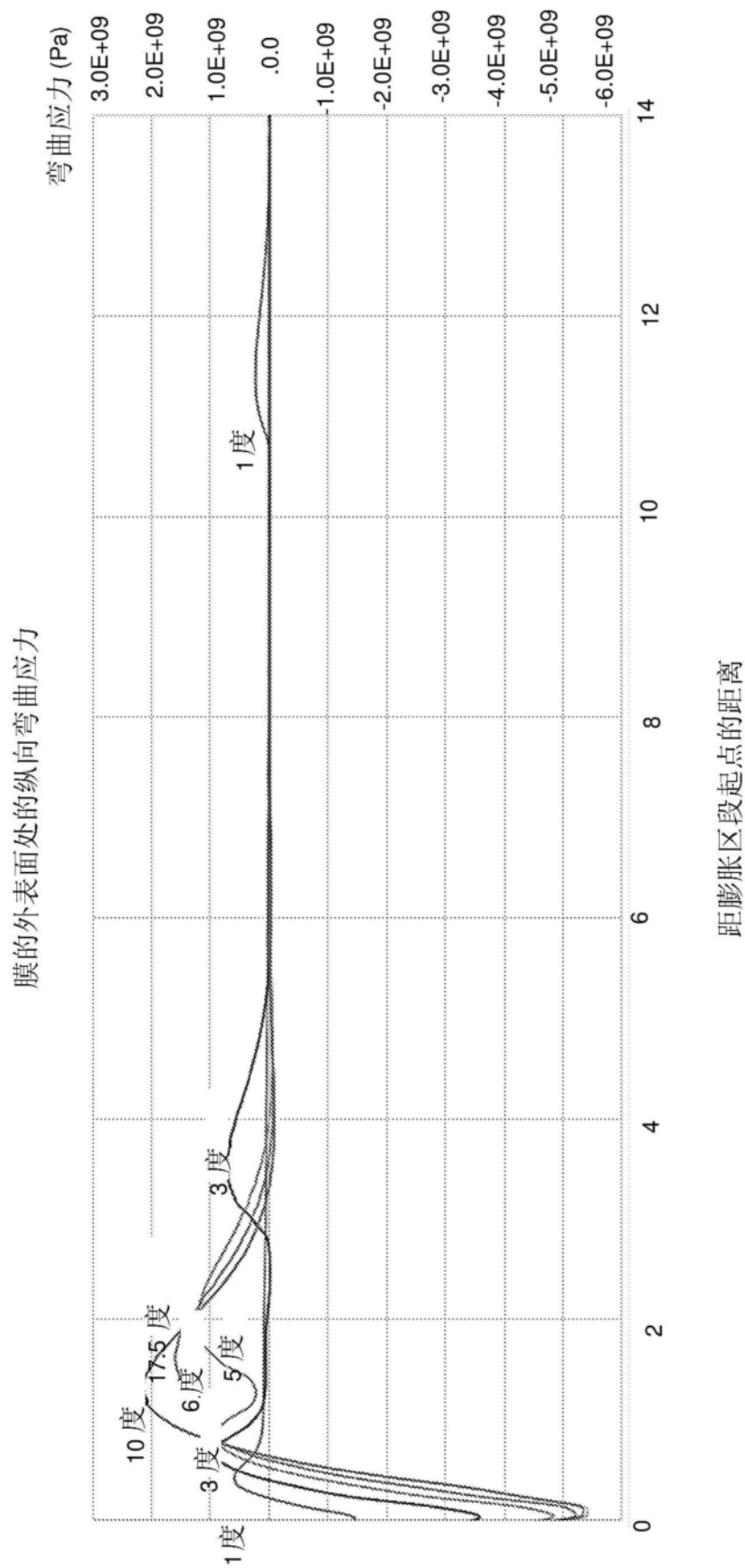


图16

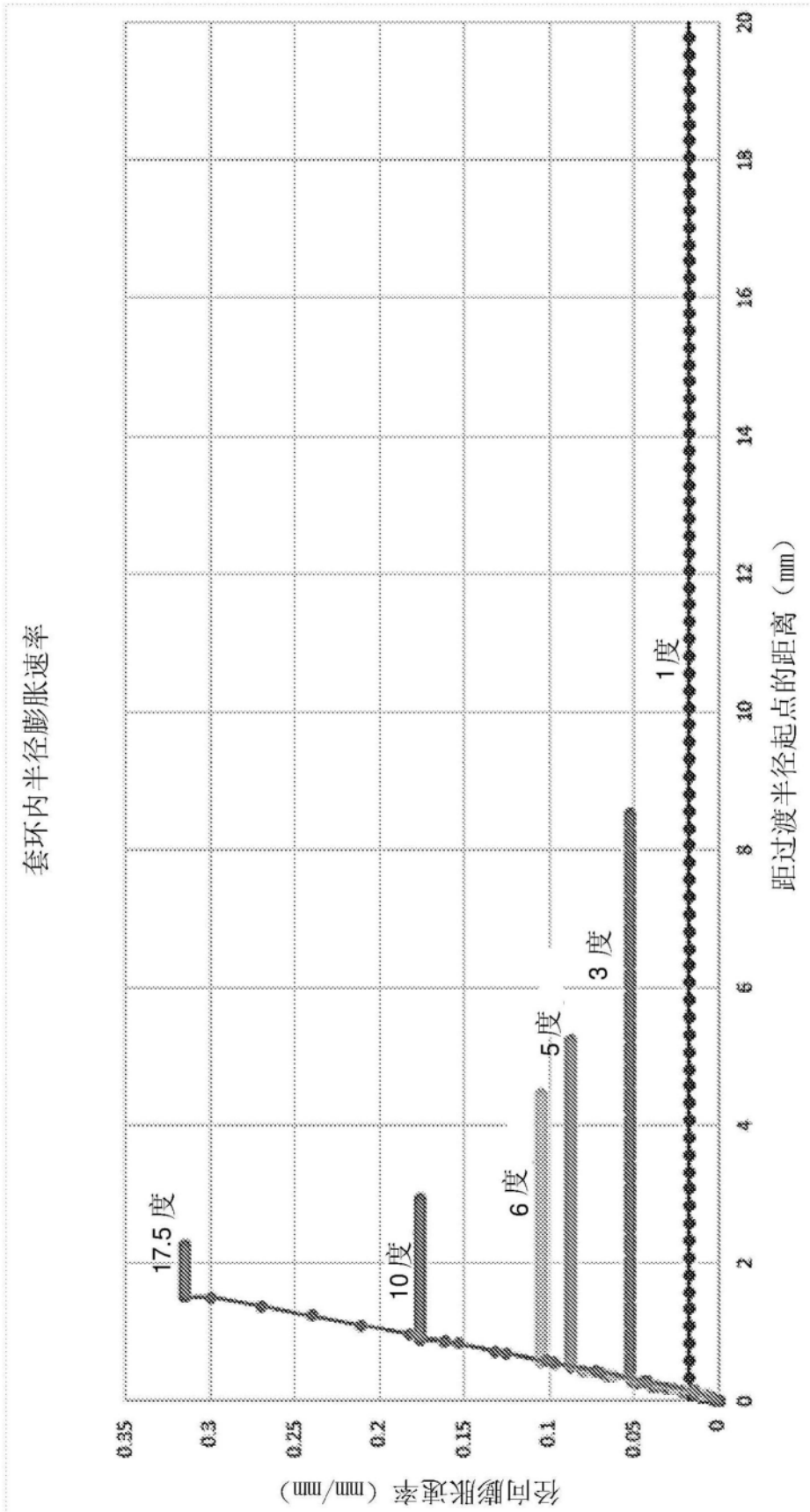


图17