

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 391 572**

51 Int. Cl.:
C08J 5/22 (2006.01)
C08J 9/28 (2006.01)
B01D 67/00 (2006.01)
B01D 69/06 (2006.01)
H01M 2/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06775351 .7**
96 Fecha de presentación: **11.08.2006**
97 Número de publicación de la solicitud: **2050779**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **22.04.2009**

54 Título: **Proceso de colada de soluciones de membrana**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
27.11.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
27.11.2012

73 Titular/es:
GOLDEN ENERGY FUEL CELL CO., LTD.
(100.0%)
1-418 BUILDING B 12 HONGDA NORTH ROAD
BDA
BEIJING 100176, CN

72 Inventor/es:
ZHENG, ZHONGDE

74 Agente/Representante:
UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 391 572 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

Proceso de colada de soluciones de membrana

5 Campo técnico

La presente invención se refiere a un tipo de proceso de colada de soluciones de membrana del tipo estático y cerrado.

10 Tecnologías existentes

Los procesos existentes de preparación de membranas son generalmente dinámicos y abiertos tales como el proceso de estiramiento, el proceso de extrusión de membranas y el proceso de colada de flujo, pero las técnicas son complicadas, el equipo es costoso, el coste de preparación de la membrana es elevado, y la membrana final tiene defectos tales como baja cristalinidad y anisotrópicos, etc.

Algunas publicaciones tratan con la colada de membranas en un entorno estático y cerrado.

El documento de la técnica anterior es la Patente CN N° 03239774.7 que describe un medio y método para la colada de soluciones en un entorno cerrado que comprende una placa de colada basada en medios para ajustar la orientación plana, una disposición de calentamiento paredes laterales aisladas.

Las características diferentes son las paredes laterales de refrigeración y la combinación de parámetros para hacer funcionar el entorno de calentamiento y refrigeración.

El problema es optimizar la formación isotrópica de la membrana.

El documento US 5.417.832 no trata con este problema, sino que tiene que ver también con alcanzar una membrana de intercambio iónico de cristalinidad elevada de acuerdo con la invención, las características respectivas del método no se describen.

Detalles de la invención

El propósito de la presente invención es proporcionar un tipo de proceso de colada de soluciones de membrana estático y cerrado de técnica sencilla, equipo barato y preparación de membrana de bajo coste, y que la membrana final tenga las ventajas tales como alta cristalinidad e isotrópica, etc.

El propósito de la presente invención se consigue como sigue:

Un proceso de colada de soluciones de membrana, en el que el proceso es el proceso de colada de soluciones de membrana estático y cerrado y que comprende las siguientes etapas:

(A) Disolver el soluto en el disolvente para preparar la solución de colada.

(B) Colocar la placa de colada de membrana con el área de "S" en el soporte, y ajustar el soporte para hacer que la placa de colada de membrana se coloque en horizontal. Si no, la profundidad de la solución de colada en la placa de colada de membrana se hará no uniforme, y hará que el espesor de la membrana final sea no uniforme.

(C) Verter la solución de colada en la placa de colada de membrana de tal manera que la solución de colada se extienda uniformemente en la placa de colada de membrana, y la profundidad de la solución de colada es de 0,1 ~ 2 cm.

Cuando la profundidad de la solución de colada es menor que 0,1 cm, debido a la acción de la tensión superficial, no es fácil que la solución de colada se extienda de manera uniforme en la placa de colada de membrana, y esto creará un espesor no uniforme para la membrana final.

Cuando la profundidad de la solución de colada es de más de 2 cm, el tiempo de evaporación de la solución será demasiado largo, y la eficacia de la colada de membrana será baja.

(D) Disponer la disposición de calentamiento con el área de "a" sobre la placa de colada de membrana con la distancia de "d1", la densidad de potencia del dispositivo de calentamiento debe ser de 0,1 ~ 0,5 W/cm² y $0,251/2+d1 = 0,451/2$, $1,251/2=a1/2=2S1/2$.

Cuando la densidad de potencia de la disposición de calentamiento es menor que 0,1 W/cm², el aumento de la temperatura de la solución de colada en la placa de colada membrana será demasiado lento.

- 5 Cuando la densidad de potencia de la disposición de calentamiento es mayor que $0,5 \text{ W/cm}^2$, el aumento de la temperatura de la solución de colada en la placa de colada de membrana será demasiado rápido, y la evaporación del disolvente será demasiado rápida, la molécula de soluto no tendrá tiempo para moverse y disponerse en la red cristalina, y esto causará baja cristalinidad en la membrana final. Debido a la inercia elevada, es fácil que la solución de colada hierva parcialmente, dando como resultado una membrana defectuosa similar a una colmena. Debido a la alta densidad de potencia, la disposición de calentamiento puede hornear quemando y amarillear la membrana final, y la calidad de la membrana final se podría reducir.
- 10 Cuando $d_1 < 0,25S^{1/2}$, la placa de colada de membrana estará demasiado cerca de la disposición de calentamiento, y el espacio de expansión para la evaporación del disolvente será demasiado estrecho, esto producirá la lenta evaporación del disolvente.
- 15 Cuando $d_1 > 0,4S^{1/2}$, la placa de colada de membrana estará demasiado lejos de la disposición de calentamiento, y el espacio de calentamiento será demasiado grande, esto causará un lento aumento de la temperatura en la solución de colada de membrana.
- 20 Cuando $a_{1/2} < 1,2S^{1/2}$, el área de disposición de calentamiento será demasiado pequeña, se producirá un calentamiento insuficiente de la solución de colada en el área del borde de la placa de colada de membrana con baja temperatura y evaporación lenta, y esto afectará a la colada de la membrana.
- 25 Cuando $a_{1/2} > 2S^{1/2}$, el área de disposición de calentamiento será demasiado grande, y causará dificultades para la condensación del vapor de disolvente.
- 30 (E) Disponer la placa lateral de refrigeración alrededor de la placa de colada de membrana con la distancia de "d2", y disponer la placa inferior de refrigeración por debajo de la placa de colada de membrana con la distancia de "d3", y $0,2S^{1/2} = d_2 = 0,4S^{1/2}$, $0,25S^{1/2} = d_3 = 0,45S^{1/2}$, suministrar el líquido de refrigeración a la capa intermedia conectada de la placa lateral de refrigeración y a la placa inferior de refrigeración, la temperatura inicial del líquido de refrigeración es $1 \sim 50 \text{ }^\circ\text{C}$, la altura del líquido de refrigeración en la capa intermedia de la placa lateral de refrigeración es "h" y el espesor es "v", y $0,2S^{1/2} = h = 0,4S^{1/2}$, $0,05S^{1/2} = v = 0,115S^{1/2}$.
- 35 Cuando $d_2 < 0,2S^{1/2}$, la distancia entre la placa del lado de refrigeración y la placa de colada de membrana será demasiado estrecha, esto reducirá notablemente la temperatura de la solución de colada, la evaporación de la solución de colada en el área del borde de la placa de colada de membrana será lenta, y esto afectará a la colada de la membrana.
- 40 Cuando $d_2 > 0,4S^{1/2}$, porque el espacio de calentamiento es demasiado grande, provocará el lento aumento de la temperatura en la solución de colada en la placa de colada de membrana.
- 45 Cuando $d_3 < 0,2S^{1/2}$, la placa inferior de refrigeración estará demasiado cerca de la placa de colada de membrana, esto reducirá la temperatura de la placa de colada de membrana y provocará un lento aumento de la temperatura en la solución de colada en la placa de membrana de colada, y debido a que la placa inferior de refrigeración está demasiado cerca de la disposición de calentamiento, se producirá la re-evaporación del disolvente condensado en la placa inferior de refrigeración.
- 50 Cuando $d_3 > 0,4S^{1/2}$, debido a que el espacio de calentamiento es demasiado grande, se producirá un lento aumento de la temperatura en la solución de colada en la placa de colada de membrana. Cuando $h < 0,2S^{1/2}$, el líquido de refrigeración estará demasiado bajo, y esto causará dificultades para la condensación del vapor de disolvente.
- 55 Cuando $h > 0,4S^{1/2}$, el líquido de refrigeración estará demasiado alto, y esto causará un lento aumento de la temperatura en la solución de colada en la placa de colada de membrana. Cuando $v < 0,05S^{1/2}$, el líquido de refrigeración será demasiado fino, y esto causará dificultades para la condensación del vapor de disolvente.
- 60 Cuando $v > 0,05S^{1/2}$, el líquido de refrigeración será demasiado grueso, lo que no es necesario.
- (F) Confinar la placa de colada de membrana, el soporte, la disposición de calentamiento, la placa lateral de refrigeración y la placa inferior de refrigeración dentro de una cubierta aislada fabricada con aislante térmico; si no, debido a la rápida pérdida de calor, se producirán dificultades para el aumento de la temperatura en la solución de colada.
- (G) Calentar la solución de colada en la placa de colada de membrana accionando la disposición de calentamiento, la temperatura de calentamiento debe ser controlada para que sea $10 \sim 30 \text{ }^\circ\text{C}$ más baja que el punto de ebullición del disolvente y el tiempo de calentamiento debe ser controlado para ser $1 \sim 10,5$ horas, a fin de que el disolvente se evapore totalmente en la solución de colada.
- 65 Cuando la temperatura de calentamiento es no más de $10 \text{ }^\circ\text{C}$ por debajo del punto de ebullición del disolvente, debido a la demasiada rápida evaporación del disolvente, la molécula de soluto no tiene tiempo para moverse y disponerse en la red cristalina, y esto causará baja cristalinidad en la membrana final.

Cuando la temperatura de calentamiento está más de 30 °C por debajo del punto de ebullición del disolvente, no sólo la evaporación del disolvente será demasiado lenta sino que también la eficacia de colada de la membrana será demasiado baja, debido a que la temperatura de la molécula de soluto es muy baja, y la falta de movimiento térmico suficiente para moverse y disponerse en la red cristalina, esto producirá una baja cristalinidad en la membrana final.

5 Cuando el tiempo de calentamiento no es más que 1 hora, será difícil que el disolvente se evapore totalmente, y será difícil que el soluto se cristalice y forme la membrana.

10 Cuando el tiempo de calentamiento es más de 10,5 horas, no sólo la eficacia de colada de la membrana será demasiado baja, sino que también debido a un largo tiempo de horneado a alta temperatura, la membrana final se puede hornear quemándose y amarillearse, y la calidad de la membrana final puede verse reducida.

15 El tiempo de calentamiento debe ser proporcional a la profundidad de la solución de colada en la placa de colada de membrana. Cuando la profundidad de la solución de colada es 0,1 cm, el tiempo de calentamiento debe ser aproximadamente 1 hora, incluyendo el tiempo de aumento de la temperatura de aproximadamente 0,5 horas y el tiempo de evaporación de aproximadamente 0,5 horas. Para cada aumento adicional de 0,1 cm de la profundidad de la solución de colada, el tiempo de calentamiento debería aumentar en aproximadamente 0,5 horas. Cuando la profundidad de la solución de colada se incrementa a 2 cm, el tiempo de calentamiento debe ser 10,5 horas.

20 (H) Cuando el disolvente de la solución de colada termina la evaporación, se calienta continuamente durante 10 ~ 200 minutos, para hacer que más moléculas de soluto se muevan y dispongan en la red cristalina y para mejorar además la cristalinidad de la membrana final.

25 Con un calor continuo durante no más de 10 minutos, la molécula de soluto no tendrá tiempo suficiente para moverse y disponerse en la red cristalina, y esto hará que la membrana final no tenga una cristalinidad elevada.

30 Con un calor continuo durante más de 200 minutos, debido a la cocción a altas temperaturas durante mucho tiempo, la membrana final puede cocerse quemándose y amarilleciéndose, y la calidad de la membrana final se puede ver reducida.

35 El tiempo de calentamiento continuo debe ser proporcional a la profundidad de la solución de colada en la placa de colada de membrana. Cuando la profundidad de la solución de colada es 0,1 cm, el tiempo de calentamiento debe ser de aproximadamente 10 minutos. Para cada aumento de 0,1 cm adicional de la profundidad de la solución de colada, el tiempo de calentamiento debe aumentar en aproximadamente 10 minutos. Cuando la profundidad de la solución de colada aumenta a 2 cm, el tiempo de calentamiento debe ser de 200 minutos.

(I) Detener el calentamiento, y eliminar el disolvente condensado de la placa inferior de refrigeración, y retirar la membrana final de la placa de colada de membrana después de que la placa de colada de membrana se enfría.

40 El soluto de la solución de colada definida en la etapa (A) es una resina perfluorada de intercambio de protones (densidad de 2,0 g/cm³) con un peso equivalente de EW = 900 ~ 1100 g/eq; el disolvente es N, N-dimetilformamida (punto de ebullición de 153 °C y densidad de 0,95 g/cm³), la concentración de la solución de colada es 1 ~ 5% en peso, la preparación de la solución de colada debe usar una caldera de reacción cerrada con temperatura de disolución de 200 ~ 220 °C y tiempo de disolución de 4 ~ 6 horas.

45 Cuando EW<900 g/eq, la resistencia mecánica de la membrana final será demasiado baja.

Cuando EW>1100 g/eq, la conductividad de protones de la membrana final será demasiado baja.

50 Cuando la concentración de la solución de colada es <1% en peso, la cantidad de evaporación del disolvente será demasiada, y la eficacia de colada de la membrana será demasiado baja.

55 Cuando la concentración de la solución de colada es > 5% en peso, no sólo el soluto no puede ser totalmente disuelto, sino que también es fácil que la solución de colada se vuelva similar a la gelatina, que no es fácil de distribuir uniformemente en la placa de colada de membrana, y que provocará fácilmente la no uniformidad del espesor de la membrana final.

60 Colocar el medidor de nivel en la placa de colada de membrana definida, ajustar la altura del punto de apoyo del soporte para hacer que la burbuja de nivelación del indicador de nivel coincida con el punto cero en las dos direcciones verticales mutuas en la superficie de la superficie de colada de la membrana, para mantener la placa de colada de membrana horizontal.

La disposición de calentamiento definida está compuesta por muchas piezas de tubos de calentamiento de cuarzo infrarrojos lejanos dispuestos en paralelo.

65 El tubo de calefacción de cuarzo de infrarrojo lejano tiene ventajas tales como una fuerte capacidad anti-corrosión, eficacia de radiación estable, intercambio de calor de alta eficacia, rápida velocidad de respuesta térmica, baja

inercia térmica y facilita el movimiento y la cristalización de la molécula de soluto.

En el Etapa (G) definida, la temperatura de calentamiento de la disposición de calentamiento es controlada automáticamente por el controlador de temperatura, el sensor de medición de temperatura se coloca en el borde de la placa de colada de membrana para medir la temperatura de calentamiento.

La presente invención tiene los siguientes efectos positivos y ventajosos:

Este proceso de colada de soluciones de membrana estático y cerrado tiene una técnica simple, equipos baratos y de bajo coste de preparación de la membrana, y la membrana final tiene ventajas tales como alta cristalinidad e isotrópica, etc.

En la presente invención, la colada de la membrana se realiza mediante una evaporación y cristalización lenta de la solución de colada a la temperatura de calentamiento que está de 10 ~ 30 °C por debajo del punto de ebullición del disolvente, durante la cristalización del soluto, la placa de colada de membrana y la solución de colada está en el espacio estática y cerrada, bajo el calentamiento por radiación por la disposición de calentamiento superior, el vapor saturado del disolvente evaporado se propaga alrededor y confina la solución de colada; el vapor saturado del disolvente evaporado que se propaga encuentra además la placa lateral de refrigeración , y se enfría y se condensa en un disolvente líquido en la superficie de la placa lateral de refrigeración y convergen en la placa inferior de refrigeración. Debido a que la solución de colada y el vapor de disolvente están en estado de equilibrio casi dinámico, el disolvente de la solución de colada se evapora y se reduce lentamente, y la concentración de soluto en la disolución de colada aumenta lentamente, se cristaliza más lentamente y se conforma en membrana; además, después que el disolvente termina su evaporación, calentando continuamente durante algún tiempo, la molécula de soluto tiene tiempo suficiente para moverse y disponerse en la red cristalina, por lo que la membrana final tiene alta cristalinidad.

El proceso de estiramiento tradicional abierto, el proceso de extrusión de membranas y el proceso de colada de flujo tienen MD (dirección de la máquina) y TD (dirección transversal), la cristalización del soluto se ve interferida por la fuerza mecánica exterior, de manera que casa que la membrana final sea anisotrópica. La presente invención es un tipo de proceso de colada de soluciones de membrana estático y cerrado, la placa de colada de membrana y la solución de colada se encuentran en una estado estacionario en un espacio estático y cerrado; la cristalización del soluto no se ve interferida por una fuerza mecánica exterior sin dirección especial de orientación, por lo que la membrana final es isotropa.

En el proceso de colada de soluciones de membrana estático y cerrado de la presente invención, la disposición de radiación de calentamiento por infrarrojo lejano con densidad de potencia adecuada está dispuesta en la parte superior de la placa de colada de membrana, y la placa lateral de refrigeración está dispuesta en los alrededores de la placa de colada de membrana; aunque la temperatura de la solución de colada en el área central de la placa de colada de membrana es más alta con mayor presión de vapor y mayor densidad de la molécula de vapor, la molécula del vapor disolvente, cuando se propaga hacia el exterior, no sólo será bloqueada por la molécula del vapor disolvente en la parte superior del área de borde de la placa de colada de membrana, sino que también necesitarán desplazamiento un relativamente más largo, a fin de propagarse a la superficie de la placa lateral de refrigeración para condensar los alrededores de la placa de colada de membrana; aunque la temperatura de la solución de colada en el área del borde de la placa de colada de membrana es menor con poco de vapor y baja densidad de la molécula de vapor, la molécula del vapor disolvente evaporada sólo necesita un desplazamiento relativamente corto para propagarse a superficie de la placa lateral de refrigeración circundante para condensarla sin bloqueo. Por lo tanto, cuando la distancia entre la placa de colada de membrana y la disposición de calentamiento "d1", la distancia entre la placa de colada de membrana y la placa lateral de refrigeración "d2", la distancia entre la placa de colada de membrana y la placa inferior de refrigeración "d3", la altura del líquido de refrigeración "h", el espesor "v" y el área de disposición de calentamiento "a" coincide adecuadamente con el área de la placa de colada de membrana "S", especialmente cuando $0,2S^{1/2}=d1=0,4S^{1/2}$; $1,2S^{1/2}=a^{1/2}=2S^{1/2}$; $0,2S^{1/2}=d2=0,4S^{1/2}$; $0,2S^{1/2}=d3=0,4S^{1/2}$; $0,2S^{1/2}=h=0,4S^{1/2}$; $0,05S^{1/2}=v=0,15S^{1/2}$, la velocidad de evaporación y condensación de la solución de colada en el área media y en el área de borde de la placa de colada de membrana se hará coherente, de modo que el espesor del área media y del área de borde de la membrana final serán consistentes.

Descripción de las Figuras

La Figura 1 es el esquema estructural de los dispositivos de este proceso de colada de soluciones de membrana.

La Figura 2 es el dibujo de forma externa de los dispositivos utilizados en la Figura 1 después de su instalación.

La Figura 3 es la figura de la vista en sección de la Figura 2.

La Figura 4 es la figura de la vista en sección Y-Y de la Figura 3.

La Figura 5 es la figura de la vista trasera de la disposición de calentamiento en la Figura 1.

La Figura 6 es la figura ampliada del soporte de la Figura 1.

La Figura 7 es el dibujo de la vista en sección de la Figura 6.

Ejemplo de aplicación de la presente invención**Ejemplo de aplicación I**

5 Este Ejemplo de aplicación es la fabricación de la membrana perfluorada de intercambio de protones de 40 cm x 40 cm x 0,0005 cm, por favor refiérase a la Figura 1, Figura 2, Figura 3, Figura 4, Figura 5, Figura 6 y Figura 7, y este proceso comprende la siguiente etapas detalladas:

10 (A) Añadir 3 g de la resina perfluorada de intercambio de protones con un peso equivalente de $EW = 900 \text{ g/eq}$ y 297 g (aproximadamente 313 mL) de N, N-dimetilformamida en una caldera de reacción cerrada de 0,5 L, calentar, agitar y disolver con una temperatura de disolución de $200 \text{ }^\circ\text{C}$ y un tiempo de disolución de 4 horas, para hacer que la resina perfluorada de intercambio de protones se disuelva en N, N-dimetilformamida, y preparar aproximadamente 310 ml de solución de colada con una concentración de 1% en peso.

15 (B) Colocar la placa de colada de membrana "1" con área de $S = 40 \text{ cm} \times 40 \text{ cm}$ en el soporte "2", colocar el indicador de nivel en la placa de colada de membrana "1", ajustar la altura del punto de apoyo del soporte "2" haciendo que la burbuja de nivelación del indicador de nivel coincida con el punto cero en las dos direcciones verticales mutuas en la superficie de la superficie de la colada de membrana, para mantener la placa de colada de membrana horizontal. Hay tres soportes "2" con la misma estructura. Por favor refiérase a la Figura 6 y a la Figura 7, cada soporte "2" comprende un vástago de tornillo "201", la tuerca "202" y la tuerca pivotante "203", la tuerca "202" se conecta a la parte inferior del vástago del tornillo "201", la tuerca pivotante "203" está conectada a la parte superior del vástago del tornillo "201", el punto de apoyo "204" se encuentra en la parte superior de la tuerca pivotante "203", y punto de apoyo "204" es para soportar la placa de colada de membrana "1", hacer girar la tuerca pivotante "203" y la altura del punto de apoyo "204" se puede ajustar, la tuerca "202" se utiliza para bloquear y colocar la tuerca pivotante "203".

20 (C) Verter 160 g (aproximadamente 168 mL) de la solución de colada con una concentración de 1% en peso en la placa de colada de membrana "1", debido a la acción de la tensión superficial, la solución de colada fluirá naturalmente pero no se propagará fácilmente en la placa de colada de membrana "1" de manera uniforme, sobre todo el área del borde de la placa de colada de membrana "1"; la solución de colada se puede propagar de manera uniforme en la placa de colada de membrana "1" en la forma en que se inclina ligeramente la placa de colada de membrana "1" en cada dirección, y la profundidad de la solución de colada es de aproximadamente 0,105cm.

25 (D) Disponer la disposición de calentamiento "3" con un área de $a = 50 \text{ cm} \times 50 \text{ cm}$ sobre la placa de colada de membrana "1", con una distancia de $d1 = 8 \text{ cm}$, la densidad de potencia de la disposición de calentamiento "3" es $0,1 \text{ W/cm}^2$ con potencia calorífica de 0,25 kW, que comprende diez piezas de tubo de calentamiento cuarzo de infrarrojo lejano "301" con potencia de 25 W y una longitud de 50cm dispuestas en paralelo con una separación igual de 5,3 cm.

30 La temperatura de calentamiento de la disposición de calentamiento "3" es controlada automáticamente por el controlador de temperatura, el sensor de medición de temperatura se coloca en el borde de placa de colada de membrana "1" para medir la temperatura de calentamiento.

35 (E) Disponer la placa lateral de refrigeración "4", "5", "6", "7" alrededor de la placa de colada de membrana "1", con una distancia de $d2 = 8 \text{ cm}$; suministrar agua a temperatura ambiente en la capa intermedia conectado como líquido de refrigeración entre la placa lateral de refrigeración "4", "5", "6", "7" y la placa inferior de refrigeración "8", el líquido de refrigeración en la capa intermedia de la placa lateral de refrigeración "4", "5", "6", "7" tiene una altura de $h = 8 \text{ cm}$, y espesor de $v = 2 \text{ cm}$, el líquido de refrigeración en la capa intermedia de la placa inferior de refrigeración "8" tiene un espesor de 2 cm.

40 La función de la placa lateral de refrigeración "4", "5", "6", "7" es condensar el vapor de soluto evaporado de la placa de colada de membrana "1".

La función de la placa inferior de refrigeración "8" es mantener el soluto condensado en estado líquido y que ya no se evapora.

45 La abertura para añadir líquido "9" está instalada en la parte superior de la placa lateral de refrigeración "4", y el líquido de refrigeración "10", se añade a través de la abertura para añadir líquido "9".

La abertura de salida de líquido "11" está instalada en la parte inferior de la placa lateral de refrigeración "4", para ajustar la altura superficial del líquido del líquido de refrigeración.

50 La abertura de descarga de líquido "12" está instalada en la parte inferior de la placa lateral de refrigeración "6", para descargar el disolvente líquido condensado por la refrigeración de la placa lateral de refrigeración "4", "5", "6", "7".

55 (F) Confinar la placa de colada de membrana "1", el soporte "2", la disposición de calentamiento "3", la placa lateral de refrigeración "4", "5", "6", "7" y la placa inferior de refrigeración "8" dentro de una carcasa aislada fabricada con aislante térmico "13", "14", "15", "16", "17", "18", y aislante térmico "13", "14", "15", "16",

"17","18"es algodón de vidrio o asbesto.

(G) Calentar la solución de colada en la placa de colada de membrana "1" accionando la disposición de calentamiento "3", la temperatura de calentamiento debe ser controlada para que sea 143 °C, que es 10 °C inferior al punto de ebullición del disolvente y el tiempo de calentamiento debe ser de 1 hora, para evaporar completamente el disolvente en la solución de colada.

Durante el calentamiento, el vapor del disolvente evaporado se expande hacia los alrededores y se condensa en disolvente líquido después de enfriarse por la placa lateral de refrigeración "4", "5", "6","7". Con el disolvente de la solución de colada evaporado y reducido lentamente, la concentración del soluto en la disolución de colada aumenta lentamente, se cristaliza más lentamente y se conforma en la membrana;

(H) Cuando el disolvente de la solución de colada termina la evaporación, se calienta continuamente durante 10 minutos, para hacer que más molécula de soluto se mueva y disponga en la red cristalina y para mejorar además la cristalinidad de la membrana final.

(I) Detener el calentamiento; y eliminar el disolvente condensado de la placa inferior de refrigeración "8" a través de la abertura de descarga de líquido "12", y retirar la membrana final de 40 cm x 40 cm x 0,0005 cm de la placa de colada de membrana "1" después que se ha enfriado la placa de colada de membrana "1".

Ejemplo de aplicación II

Este Ejemplo de aplicación es la fabricación de la membrana perfluorada de intercambio de protones de 60 cm x 60 cm x 0,015 cm, por favor refiérase a la Figura 1, Figura 2, Figura 3, Figura 4, Figura 5, Figura 6 y Figura 7, y este proceso comprende la siguiente etapas detalladas:

(A) Añadir 0,3 kg de la resina perfluorada de intercambio de protones con un peso equivalente de EW = 1000 g/eq y 9,7 kg (aproximadamente 10,2 L) de N, N-dimetilformamida en una caldera de reacción cerrada de 15 L, calentar, agitar y disolver con una temperatura de disolución de 210 °C y un tiempo de disolución de 5 horas, para hacer que la resina perfluorada de intercambio de protones se disuelva en N, N-dimetilformamida, y preparar aproximadamente 10 L de solución de colada con una concentración de 3% en peso.

(B) Colocar la placa de colada de membrana "1" con área de $S = 60 \text{ cm} \times 60 \text{ cm}$ en el soporte "2", colocar el indicador de nivel en la placa de colada de membrana "1", ajustar la altura del punto de apoyo del soporte "2" haciendo que la burbuja de nivelación del indicador de nivel coincida con el punto cero en las dos direcciones verticales mutuas en la superficie de la superficie de la colada de membrana, para mantener la placa de colada de membrana horizontal. Hay tres soportes "2" con la misma estructura. Por favor refiérase a la Figura 6 y a la Figura 7, cada soporte "2" comprende un vástago de tornillo "201", la tuerca "202" y la tuerca pivotante "203", la tuerca "202" se conecta a la parte inferior del vástago del tornillo "201", la tuerca pivotante "203" está conectada a la parte superior del vástago del tornillo "201", el punto de apoyo "204" se encuentra en la parte superior de la tuerca pivotante "203", y el punto de apoyo "204" es para soportar la placa de colada de membrana "1", hacer girar la tuerca pivotante "203" y la altura del punto de apoyo "204" se puede ajustar, la tuerca "202" se utiliza para bloquear y colocar la tuerca pivotante "203".

(C) Verter 3,6 kg (aproximadamente 3,79 L) de la solución de colada con una concentración de 3% en peso en la placa de colada de membrana "1", de tal manera que la solución de colada se propague uniformemente en la placa de colada de membrana "1" fluyendo de forma uniforme y la profundidad de la solución de colada es de aproximadamente 1,05 cm.

(D) Disponer la disposición de calentamiento "3" con un área de $a = 100 \text{ cm} \times 100 \text{ cm}$ sobre la placa de colada de membrana "1" con una distancia de $d_1 = 18 \text{ cm}$, la densidad de potencia de la disposición de calentamiento "3" es $0,3 \text{ W/cm}^2$ con potencia calorífica de 3 kW, que comprende treinta piezas de tubo de calentamiento cuarzo de infrarrojo lejano "301" con potencia de 100 W y una longitud de 100cm dispuestas en paralelo con una separación igual de 3,4 cm.

La temperatura de calentamiento de la disposición de calentamiento "3" es controlada automáticamente por el controlador de temperatura, el sensor de medición de temperatura se coloca en el borde de placa de colada de membrana "1" para medir la temperatura de calentamiento.

(E) Disponer la placa lateral de refrigeración "4", "5", "6", "7" alrededor de la placa de colada de membrana, con una distancia de $d_2 = 18 \text{ cm}$; suministrar agua a temperatura ambiente en la capa intermedia conectado como líquido de refrigeración entre la placa lateral de refrigeración "4", "5", "6", "7" y la placa inferior de refrigeración "8", el líquido de refrigeración en la capa intermedia de la placa lateral de refrigeración "4", "5", "6", "7" tiene una altura de $h = 18 \text{ cm}$, y espesor de $v = 6 \text{ cm}$, el líquido de refrigeración en la capa intermedia de la placa inferior de refrigeración "8" tiene un espesor de 6 cm.

La función de la placa lateral de refrigeración "4", "5", "6", "7" es condensar el vapor de soluto evaporado de la placa de colada de membrana "1".

La función de la placa inferior de refrigeración "8" es mantener el soluto condensado en estado líquido y que ya no se evapore.

La abertura para añadir líquido "9" está instalada en la parte superior de la placa lateral de refrigeración "4", y el líquido de refrigeración "10", se añade a través de la abertura para añadir líquido "9".

5 La abertura de salida de líquido "11" está instalada en la parte inferior de la placa lateral de refrigeración "4", para ajustar la altura superficial del líquido del líquido de refrigeración.

La abertura de descarga de líquido "12" está instalada en la parte inferior de la placa lateral de refrigeración "6", para descargar el disolvente líquido condensado por la refrigeración de la placa lateral de refrigeración "4","5","6","7".

10 (F) Confinar la placa de colada de membrana "1", el soporte "2", la disposición de calentamiento "3", la placa lateral de refrigeración "4", "5", "6", "7" y la placa inferior de refrigeración "8" dentro de una carcasa aislada fabricada con aislante térmico "13", "14", "15", "16", "17", "18", y aislante térmico "13", "14", "15", "16", "17","18"es algodón de vidrio o asbesto.

15 (G) Calentar la solución de colada en la placa de colada de membrana"1" accionando la disposición de calentamiento "3", la temperatura de calentamiento debe ser controlada para que sea 133 °C, que es 20 °C inferior al punto de ebullición del disolvente y el tiempo de calentamiento debe ser de 5,5 horas, para evaporar completamente el disolvente en la solución de colada.

20 Durante el calentamiento, el vapor del disolvente evaporado se expande hacia los alrededores y se condensa en disolvente líquido después de enfriarse por la placa lateral de refrigeración "4", "5", "6","7". Con el disolvente de la solución de colada evaporado y reducido lentamente, la concentración del soluto en la disolución de colada aumenta lentamente, se cristaliza más lentamente y se conforma en la membrana;

25 (H) Cuando el disolvente de la solución de colada termina la evaporación, se calienta continuamente durante 105 minutos, para hacer que más molécula de soluto se mueva y disponga en la red cristalina y para mejorar además la cristalinidad de la membrana final.

(I) Detener el calentamiento; y eliminar el disolvente condensado de la placa inferior de refrigeración "8" a través de la abertura de descarga de líquido "12", y retirar la membrana final de 60 cm x 60 cm x 0,015 cm de la placa de colada de membrana "1" después que se ha enfriado la placa de colada de membrana "1".

30

Ejemplo de aplicación III

Este Ejemplo de aplicación es la fabricación de la membrana perfluorada de intercambio de protones de 100 cm x 100 cm x 0,0475 cm, por favor refiérase a la Figura 1, Figura 2, Figura 3, Figura 4, Figura 5, Figura 6 y Figura 7, y este proceso comprende la siguiente etapas detalladas:

35

(A) Añadir 5 kg de la resina perfluorada de intercambio de protones con un peso equivalente de EW = 1100 g/eq y 100 L (aproximadamente 95 kg) de N, N-dimetilformamida en una caldera de reacción cerrada de 150 L, calentar, agitar y disolver con una temperatura de disolución de 220 °C y un tiempo de disolución de 6 horas, para hacer que la resina perfluorada de intercambio de protones se disuelva en N, N-dimetilformamida, y preparar aproximadamente 100 L de solución de colada con una concentración de 5% en peso.

40

(B) Colocar la placa de colada de membrana "1" con área de S = 100 cm x 100 cm en el soporte "2", colocar el indicador de nivel en la placa de colada de membrana "1", ajustar la altura del punto de apoyo del soporte "2" haciendo que la burbuja de nivelación del indicador de nivel coincida con el punto cero en las dos direcciones verticales mutuas en la superficie de la superficie de la colada de membrana, para mantener la placa de colada de membrana horizontal. Hay tres soportes "2" con la misma estructura. Por favor refiérase a la Figura 6 y a la Figura 7, cada soporte "2" comprende un vástago de tornillo "201", la tuerca "202" y la tuerca pivotante "203", la tuerca "202" se conecta a la parte inferior del vástago del tornillo "201", la tuerca pivotante "203" está conectada a la parte superior del vástago del tornillo "201", el punto de apoyo "204" se encuentra en la parte superior de la tuerca pivotante "203", y el punto de apoyo "204" es para soportar la placa de colada de membrana "1", hacer girar la tuerca pivotante " 203 "y la altura del punto de apoyo"204" se puede ajustar, la tuerca "202"se utiliza para bloquear y colocar la tuerca pivotante "203".

45

50

(C) Verter 19 kg (aproximadamente 20 L) de la solución de colada con una concentración de 5% en peso en la placa de colada de membrana"1", de tal manera que la solución de colada se propague uniformemente en la placa de colada de membrana "1" fluyendo de forma uniforme y la profundidad de la solución de colada es de aproximadamente 2 cm.

55

(D) Disponer la disposición de calentamiento "3" con un área de a = 200 cm x 200 cm sobre la placa de colada de membrana "1", con una distancia de d1 = 40 cm, la densidad de potencia de la disposición de calentamiento "3" es 0,5 W/cm² con potencia calorífica de 20 kW, que comprende treinta piezas de tubo de calentamiento cuarzo de infrarrojo lejano "301" con potencia de 200 W y una longitud de 200cm dispuestas en paralelo con una separación igual de 2 cm.

60

La temperatura de calentamiento de la disposición de calentamiento "3" es controlada automáticamente por el controlador de temperatura, el sensor de medición de temperatura se coloca en el borde de placa de colada de membrana"1" para medir la temperatura de calentamiento.

65

5 (E) Disponer la placa lateral de refrigeración "4", "5", "6", "7" alrededor de la placa de colada de membrana, con una distancia de $d_2 = 40$ cm; suministrar agua a temperatura ambiente en la capa intermedia conectado como líquido de refrigeración entre la placa lateral de refrigeración "4", "5", "6", "7" y la placa inferior de refrigeración "8", el líquido de refrigeración en la capa intermedia de la placa lateral de refrigeración "4", "5", "6", "7" tiene una altura de $h = 40$ cm, y espesor de $v = 15$ cm, el líquido de refrigeración en la capa intermedia de la placa inferior de refrigeración "8" tiene un espesor de 15 cm.

10 La función de la placa lateral de refrigeración "4", "5", "6", "7" es condensar el vapor de soluto evaporado de la placa de colada de membrana "1".

La función de la placa inferior de refrigeración "8" es mantener el soluto condensado en estado líquido y que ya no se evapore.

15 La abertura para añadir líquido "9" está instalada en la parte superior de la placa lateral de refrigeración "4", y el líquido de refrigeración "10", se añade a través de la abertura para añadir líquido "9".

La abertura de salida de líquido "11" está instalada en la parte inferior de la placa lateral de refrigeración "4", para ajustar la altura superficial del líquido del líquido de refrigeración.

20 La abertura de descarga de líquido "12" está instalada en la parte inferior de la placa lateral de refrigeración "6", para descargar el disolvente líquido condensado por la refrigeración de la placa lateral de refrigeración "4", "5", "6", "7".

25 (F) Confinar la placa de colada de membrana "1", el soporte "2", la disposición de calentamiento "3", la placa lateral de refrigeración "4", "5", "6", "7" y la placa inferior de refrigeración "8" dentro de una carcasa aislada fabricada con aislante térmico "13", "14", "15", "16", "17", "18", y aislante térmico "13", "14", "15", "16", "17", "18" es algodón de vidrio o asbesto.

30 (G) Calentar la solución de colada en la placa de colada de membrana "1" accionando la disposición de calentamiento "3", la temperatura de calentamiento debe ser controlada para que sea 123 °C, que es 30 °C inferior al punto de ebullición del disolvente y el tiempo de calentamiento debe ser de 10,5 horas, para evaporar completamente el disolvente en la solución de colada.

35 Durante el calentamiento, el vapor del disolvente evaporado se expande hacia los alrededores y se condensa en disolvente líquido después de enfriarse por la placa lateral de refrigeración "4", "5", "6", "7". Con el disolvente de la solución de colada evaporado y reducido lentamente, la concentración del soluto en la disolución de colada aumenta lentamente, se cristaliza más lentamente y se conforma en la membrana;

(H) Cuando el disolvente de la solución de colada termina la evaporación, se calienta continuamente durante 200 minutos, para hacer que más molécula de soluto se mueva y disponga en la red cristalina y para mejorar además la cristalinidad de la membrana final.

40 (I) Detener el calentamiento; y eliminar el disolvente condensado de la placa inferior de refrigeración "8" a través de la abertura de descarga de líquido "12", y retirar la membrana final de 100 cm x 100 cm x $0,0475$ cm de la placa de colada de membrana "1" después que se ha enfriado la placa de colada de membrana "1".

45 En el proceso de colada de soluciones de membrana estático y cerrado de la presente invención, la disposición de radiación de calentamiento por infrarrojo lejano con densidad de potencia adecuada está dispuesta en la parte superior de la placa de colada de membrana, y la placa lateral de refrigeración está dispuesta en los alrededores de la placa de colada de membrana; aunque la temperatura de la solución de colada en el área central de la placa de colada de membrana es más alta con mayor presión de vapor y mayor densidad de la molécula de vapor, la molécula del vapor disolvente, cuando se propaga hacia el exterior, no sólo será bloqueada por la molécula del vapor disolvente en la parte superior del área de borde de la placa de colada de membrana, sino que también necesitarán desplazamiento un relativamente más largo, a fin de propagarse a la superficie de la placa lateral de refrigeración para condensar los alrededores de la placa de colada de membrana; aunque la temperatura de la solución de colada en el área del borde de la placa de colada de membrana es menor con poco vapor y baja densidad de la molécula de vapor, la molécula del vapor disolvente evaporada sólo necesita un desplazamiento relativamente corto para propagarse a superficie de la placa lateral de refrigeración circundante para condensarla sin bloqueo. Por lo tanto, cuando la distancia entre la placa de colada de membrana y la disposición de calentamiento "d1", la distancia entre la placa de colada de membrana y la placa lateral de refrigeración "d2", la distancia entre la placa de colada de membrana y la placa inferior de refrigeración "d3", la altura del líquido de refrigeración "h", el espesor "v" y el área de disposición de calentamiento "a" coincide adecuadamente con el área de la placa de colada de membrana "S", especialmente cuando $0,2S^{1/2} \leq d_1 \leq 0,4S^{1/2}$; $1,2S^{1/2} \leq a^{1/2} \leq 2S^{1/2}$; $0,2S^{1/2} \leq d_2 \leq 0,4S^{1/2}$; $0,2S^{1/2} \leq d_3 \leq 0,4S^{1/2}$; $0,2S^{1/2} \leq h \leq 0,4S^{1/2}$; $0,05S^{1/2} \leq v \leq 0,15S^{1/2}$, la velocidad de evaporación y condensación de la solución de colada en el área media y en el área de borde de la placa de colada de membrana se hará coherente, de modo que el espesor del área media y del área de borde de la membrana final serán consistentes.

65

REIVINDICACIONES

1. Un proceso de colada de soluciones de membrana, en el que el proceso es el proceso de colada de soluciones de membrana estático y cerrado, que comprende las siguientes etapas:

- 5 (A) Disolver el soluto en el disolvente para preparar la solución de colada.
 (B) Colocar la placa de colada de membrana (1) con el área de "S" en el soporte (2), y ajustar el soporte (2) para hacer que la placa de colada de membrana (1) se coloque en horizontal.
 10 (C) Verter la solución de colada en la placa de colada de membrana (1) de tal manera que la solución de colada se extienda uniformemente en la placa de colada de membrana (1), y la profundidad de la solución de colada es de 0,1 ~ 2 cm.
 (D) Disponer la disposición de calentamiento (3) con el área de "a" sobre la placa de colada de membrana (1) con la distancia de "d1", la densidad de potencia de la disposición de calentamiento (3) debe ser de 0,1 ~ 0,5 W/cm² y $0,2S^{1/2}=d1=0,4S^{1/2}$; $1,2S^{1/2}=a^{1/2}=2S^{1/2}$.
 15 (E) Disponer la placa lateral de refrigeración (4, 5, 6, 7) alrededor de la placa de colada de membrana (1) con la distancia de "d2", y disponer la placa inferior de refrigeración (8) por debajo de la placa de colada de membrana (1) con la distancia de "d3", y $0,2S^{1/2}=d2=0,4S^{1/2}$; $0,25^{1/2}=d3=0,4S^{1/2}$, suministrar el líquido de refrigeración (10) a la capa intermedia conectada de la placa lateral de refrigeración (4, 5, 6, 7) y a la placa inferior de refrigeración (8), la temperatura inicial del líquido de refrigeración (10) es 1 ~ 50 °C, la altura del líquido de refrigeración (10) en la capa intermedia de la placa lateral de refrigeración (4, 5, 6, 7) es "h" y el espesor es "v", y $0,2S^{1/2}=h=0,4S^{1/2}$; $0,05S^{1/2}=v=0,15S^{1/2}$.
 20 (F) Confinar la placa de colada de membrana (1), el soporte (2), la disposición de calentamiento (3), la placa lateral de refrigeración (4, 5, 6, 7) y la placa inferior de refrigeración (8) dentro de una cubierta aislada fabricada con aislante térmico (13, 14, 15, 16, 17, 18);
 25 (G) Calentar la solución de colada en la placa de colada de membrana (1) accionando la disposición de calentamiento (3), la temperatura de calentamiento debe ser controlada para que sea 10 ~ 30 °C más baja que el punto de ebullición del disolvente y el tiempo de calentamiento debe ser controlado para ser 1 ~ 10,5 horas, a fin de que el disolvente se evapore totalmente en la solución de colada.
 (H) Cuando el disolvente de la solución de colada termina la evaporación, se calienta continuamente durante 10 ~ 200 minutos, para hacer que más moléculas de soluto se muevan y dispongan en la red cristalina y para mejorar además la cristalinidad de la membrana final.
 30 (I) Detener el calentamiento, y eliminar el disolvente condensado de la placa inferior de refrigeración, y retirar la membrana final de la placa de colada de membrana (1) después de que la placa de colada de membrana (1) se enfría.

35 2. El proceso de colada de soluciones de membrana de acuerdo con la reivindicación 1, que está **caracterizado por que:** el soluto definido de la solución de colada es resina perfluorada de intercambio de protones con un peso equivalente de EW = 900 ~ 11100 g/eq; el disolvente es N, N- dimetilformamida; la concentración de la solución de colada es 1 ~ 5% en peso, la preparación de la solución de colada utiliza una caldera de reacción cerrada con temperatura de disolución de 200 ~ 220 °C y tiempo de disolución de 4 ~ 6 horas.

3. El proceso de colada de soluciones de membrana de acuerdo con la reivindicación 1, que está **caracterizado por que:** la placa de colada de membrana (1) definida está fabricada de vidrio flotante.

45 4. El proceso de colada de soluciones de membrana de acuerdo con la reivindicación 1, que está **caracterizado por que:** colocar el medidor de nivel en la placa de colada de membrana (1) definida, ajustar la altura del punto de apoyo del soporte (2) para hacer que la burbuja de nivelación del indicador de nivel coincida con el punto cero en las dos direcciones verticales mutuas en la superficie de la superficie de colada de la membrana, para mantener la placa de colada de membrana (1) en posición horizontal.

50 5. El proceso de colada de soluciones de membrana de acuerdo con la reivindicación 1, que está **caracterizado por que:** la disposición de calentamiento (3) definida está compuesta por muchas piezas de tubos de calentamiento de cuarzo de infrarrojo lejano (301) dispuestas en paralelo.

55 6. El proceso de colada de soluciones de membrana de acuerdo con la reivindicación 1, que está **caracterizado por que:** la temperatura de calentamiento de la disposición de calentamiento (3) definida es controlado automáticamente por el controlador de temperatura; el sensor de medición de temperatura está colocado en el borde de la placa de colada de membrana (1) para medir la temperatura de calentamiento.

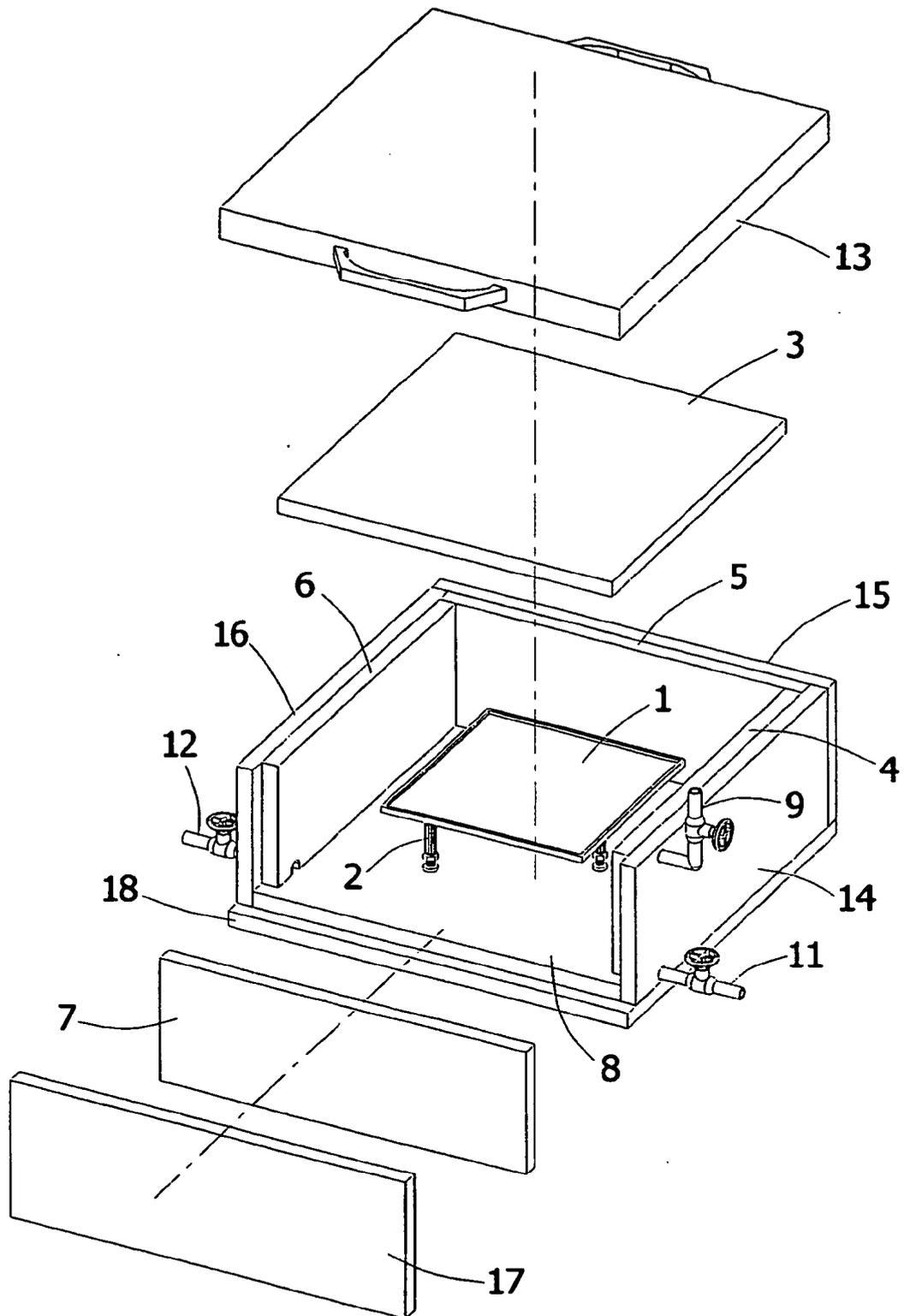


Figura 1

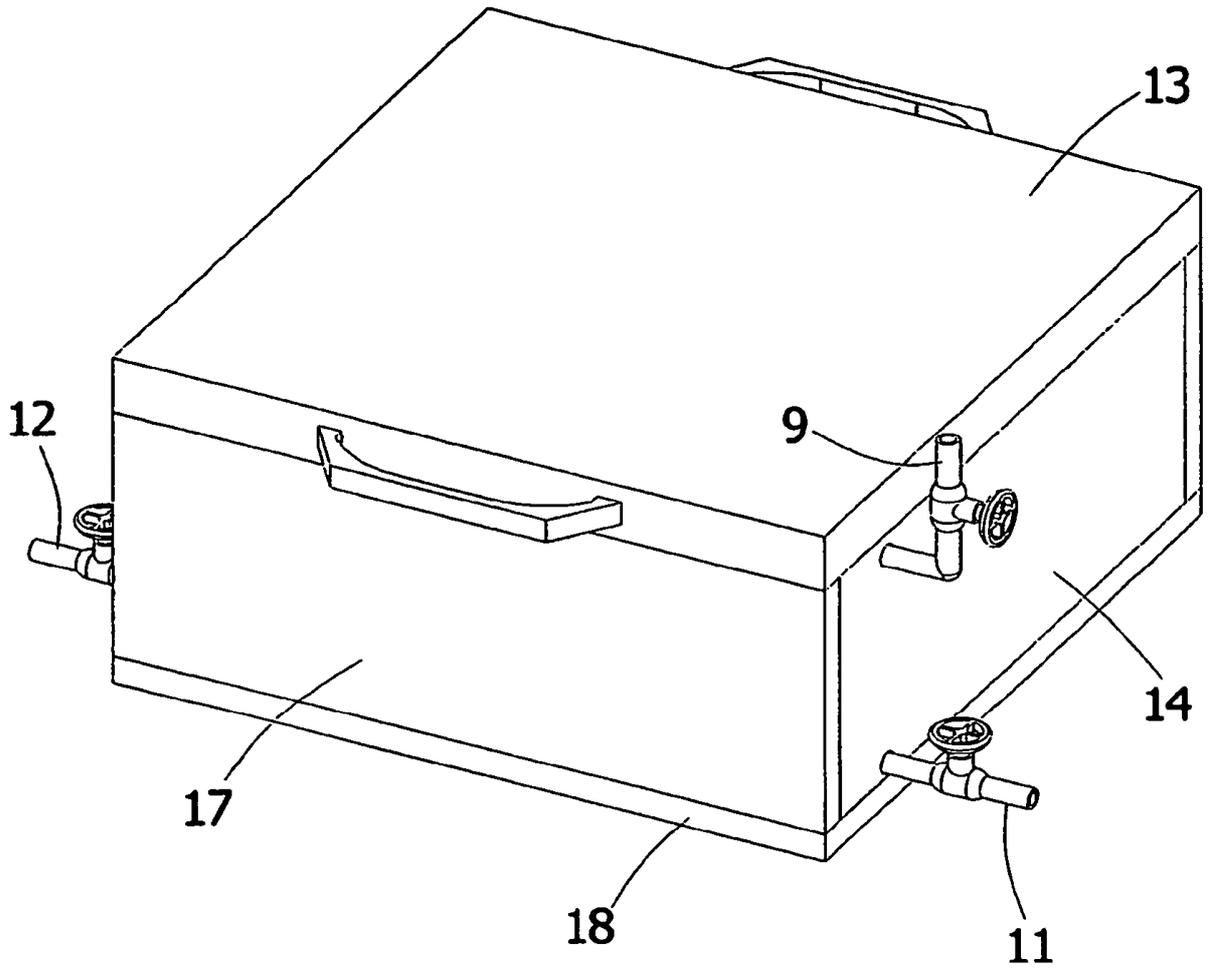


Figura 2

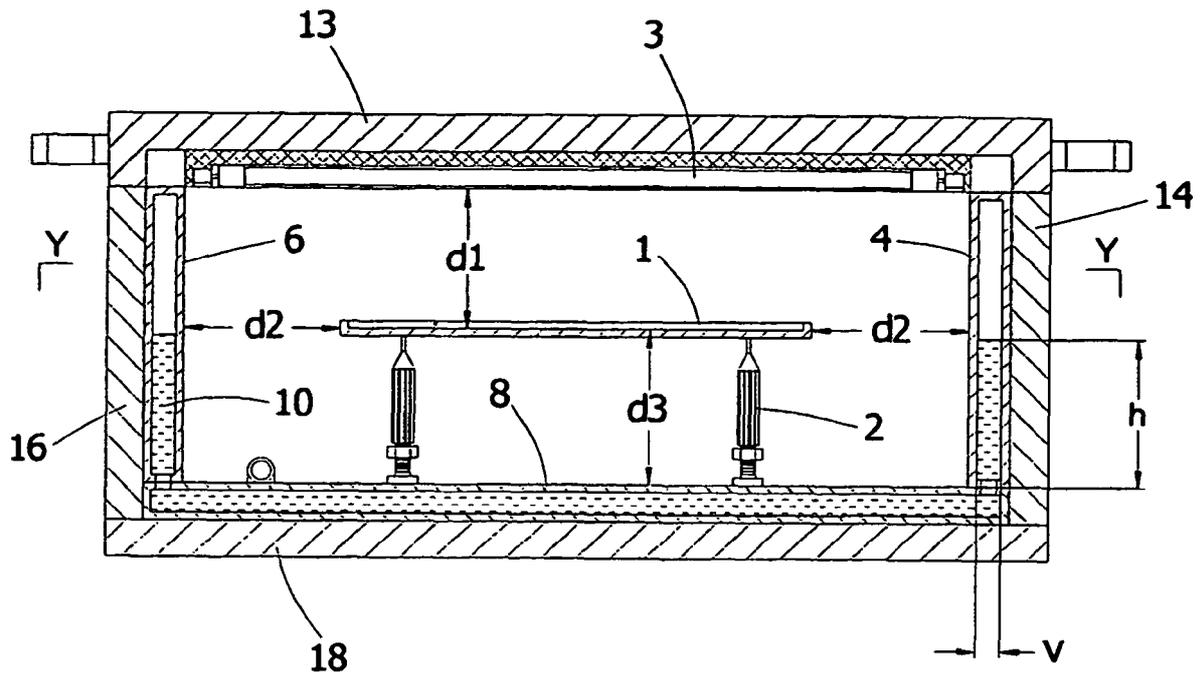


Figura 3

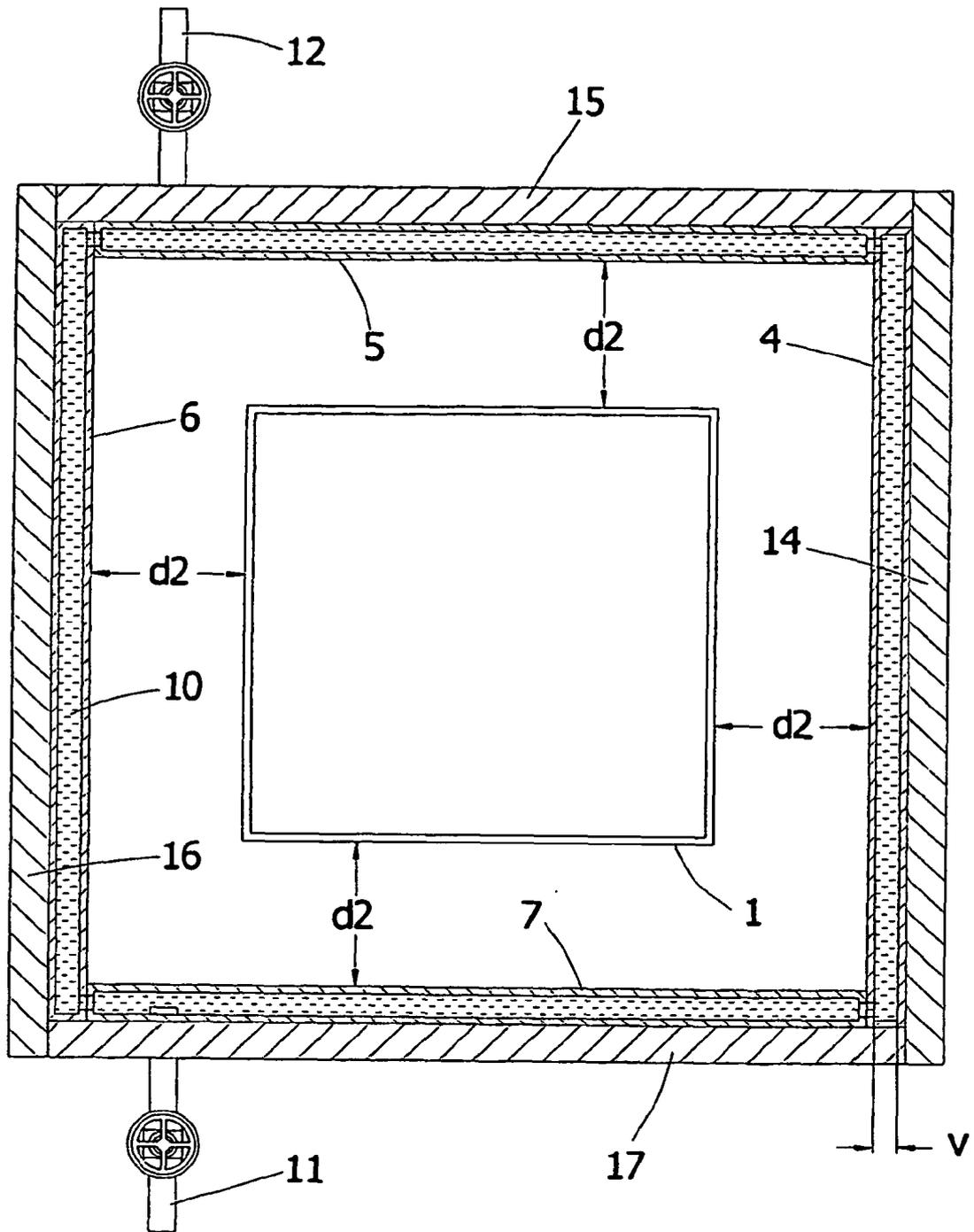


Figura 4

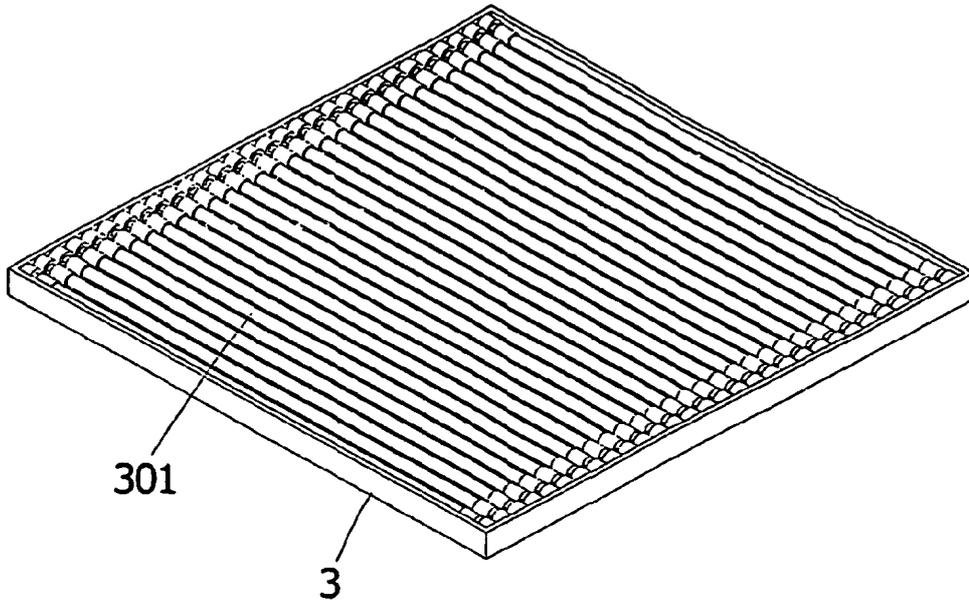


Figura 5

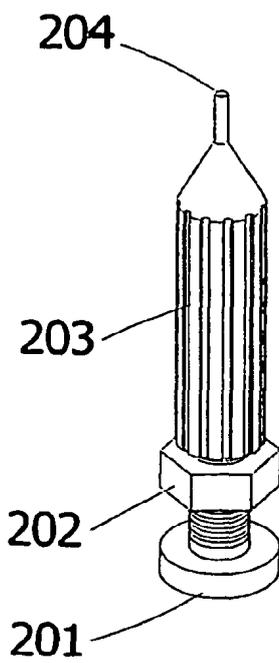


Figura 6

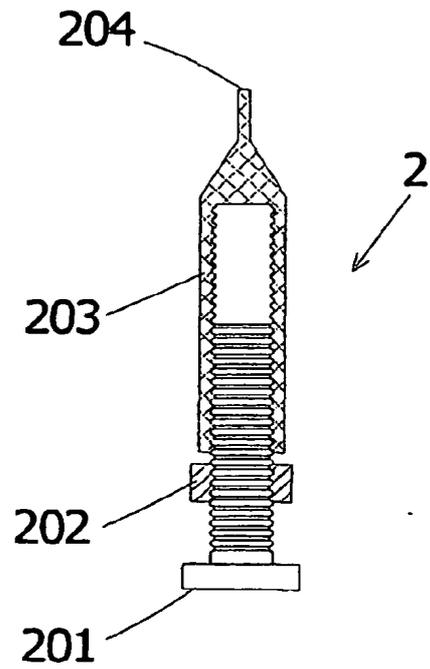


Figura 7