

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **3 017 075**

51 Int. Cl.:

C25B 1/04 (2011.01)
C25B 9/19 (2011.01)
C25B 13/02 (2006.01)
C25B 13/08 (2006.01)
B01D 67/00 (2006.01)
B01D 69/10 (2006.01)
B01D 69/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.07.2018** **E 23168166 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.01.2025** **EP 4234764**

54 Título: **Procedimiento para la fabricación de un separador asimétrico**

30 Prioridad:

10.07.2017 EP 17180418

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

12.05.2025

73 Titular/es:

AGFA-GEVAERT NV (100.00%)
Septestraat 27
2640 Mortsel, BE

72 Inventor/es:

MUES, WILLEM

74 Agente/Representante:

ABRIL ABOGADOS, S.L.P.

ES 3 017 075 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

Procedimiento para la fabricación de un separador asimétrico.

5 **Campo de la invención**

La presente invención hace referencia a un procedimiento para la fabricación de un separador asimétrico para la electrólisis alcalina del agua.

10 **Antecedentes de la invención**

El hidrógeno se está considerando como un vector energético futuro importante, lo que significa que es capaz de almacenar y entregar energía en una forma utilizable. La energía se libera por medio de una reacción de combustión exotérmica con oxígeno en la que se forma agua. Durante esta reacción de combustión no se emiten gases de efecto invernadero que contienen carbono.

Como vector energético, el hidrógeno no es una fuente de energía en sí misma, es decir, solo se puede producir a partir de otras fuentes de energía, tales como combustibles fósiles, fuentes renovables o energía nuclear, mediante procesos de conversión de energía diferentes.

La electrólisis alcalina del agua es un proceso de fabricación de hidrógeno importante.

En una celda de electrólisis alcalina del agua se utiliza un denominado separador o diafragma para separar los electrodos de polaridad distinta para evitar cortocircuitos entre estas partes conductoras de electricidad (electrodos) y para evitar la recombinación de H_2 (formado en el cátodo) y O_2 (formado en el ánodo) al evitar la mezcla de gases (*gas crossover*). Además de tener todas estas funciones, el separador también debería ser un conductor de iones fuerte para transportar los iones OH^- del cátodo al ánodo.

En el documento EP 232923 se divulga un diafragma permeable a iones que se prepara sumergiendo una tela orgánica en una solución dopante (también denominada solución de hilatura) que se aplica en una lámina de vidrio. Tras la inversión de fase, el diafragma se separa de la lámina de vidrio. Sin embargo, existe una gran diferencia entre los diámetros máximos de poro de ambos lados de un separador preparado según el procedimiento divulgado en el documento EP-A 232923.

En el documento EP-A 1776490 (VITO) se divulga un proceso para la preparación de una membrana de separación reforzada con una banda y permeable a iones. El proceso permite producir una membrana con características simétricas. El proceso incluye las etapas de proporcionar una banda y una pasta adecuada, guiar la banda en una posición vertical, recubrir equitativamente ambas caras de la banda con la pasta para producir una banda recubierta de pasta y aplicar una etapa simétrica de formación de poros superficiales y una etapa de coagulación simétrica a la banda recubierta de pasta para producir una membrana reforzada con una banda.

En el documento WO 2009/147084 (Agfa Gevaert) se divulga una tecnología de fabricación para producir una membrana que tiene características simétricas como descrita en el documento EP-A 1776490.

En el documento WO 2016/203701 A1 se divulga un diafragma para la electrólisis de agua.

El separador divulgado en las solicitudes de patente anteriores tiene tamaños de poro idénticos en ambos lados del separador que se denomina separador simétrico en el presente documento.

Para evitar la recombinación de H_2 y O_2 al evitar la mezcla de gases, el separador tiene preferiblemente "pequeños" tamaños de poro. Una desventaja de un separador simétrico que tiene tales pequeños tamaños de poro es la presencia de la denominada "trampa de burbuja" ("*bubble trap*"). El gas solubilizado en el electrolito se puede separar del electrolito debido a la mayor temperatura dentro del separador. Este gas no puede salir del separador debido a los poros de pequeño tamaño en cada lado del separador, lo que da lugar a una pérdida de eficiencia.

Por otro lado, para garantizar un transporte eficiente de iones OH^- del cátodo al ánodo, se prefiere utilizar "mayores" tamaños de poro. Un transporte eficiente de los iones OH^- requiere una penetración eficiente del electrolito en el separador.

Con los separadores simétricos, es difícil satisfacer todos los requisitos de un separador eficiente anterior, es decir evitar la "trampa de burbuja", evitar la mezcla de gases y garantizar un transporte eficiente de los iones OH^- .

Resumen de la invención

Un objeto de la presente invención es proporcionar un separador reforzado que combina propiedades de barrera de gas suficientes sin la presencia de una trampa de burbuja y una penetración suficiente de electrólito en el separador para garantizar la conductividad iónica.

5 Otro objeto de la invención es proporcionar un procedimiento de fabricación para producir este separador.

Otros objetos de la presente invención se harán evidentes en la siguiente descripción.

10 La presente invención hace referencia al procedimiento para la fabricación de un separador asimétrico para la electrólisis alcalina del agua según la reivindicación 1. Realizaciones específicas de los objetos se describen en las reivindicaciones dependientes.

Breve descripción de los dibujos

15 La Figura 1 muestra esquemáticamente una realización de un separador reforzado según la presente invención.

La Figura 2 muestra esquemáticamente una realización de un procedimiento de fabricación de un separador reforzado según la presente invención.

20 La Figura 3 muestra esquemáticamente otra realización de un procedimiento de fabricación de un separador reforzado según la presente invención.

Descripción detallada de la invención

25 Separador reforzado para la hidrólisis alcalina

El separador reforzado para la hidrólisis alcalina (1) fabricado según la presente invención comprende un soporte poroso (10), una primera capa polimérica porosa (20) contigua a un lado del soporte y una segunda capa polimérica porosa (30) contigua al otro lado del soporte, caracterizado porque el diámetro máximo de poro de la superficie exterior de la primera capa polimérica porosa ($PD_{max}(1)$) y de la segunda capa polimérica porosa ($PD_{max}(2)$) son diferentes entre sí y en el que la relación $PD_{max}(2)/PD_{max}(1)$ se encuentra entre 1,25 y 10.

Preferiblemente, la relación $PD_{max}(2)/PD_{max}(1)$ se encuentra entre 2 y 7,5, más preferiblemente entre 2,5 y 5.

35 Preferiblemente, el valor $PD_{max}(1)$ se encuentra entre 0,05 μm y 0,3 μm , más preferiblemente entre 0,08 μm y 0,25 μm , lo más preferiblemente entre 0,1 μm y 0,2 μm .

Preferiblemente, el valor $PD_{max}(2)$ se encuentra entre 0,2 μm y 6,5 μm , más preferiblemente entre 0,2 μm y 1,50 μm , lo más preferiblemente entre 0,2 μm y 0,5 μm .

40 El menor valor $PD_{max}(1)$ garantiza una separación eficiente de H_2 y O_2 , mientras que el valor $PD_{max}(2)$ garantiza una buena penetración del electrólito en el separador y así una conductividad iónica suficiente.

45 Preferiblemente, la porosidad del separador se encuentra entre el 30% y el 70 %, más preferiblemente entre el 40% y el 60%.

Preferiblemente, el espesor del separador se encuentra entre 100 y 1000 μm , más preferiblemente entre 250 y 750 μm . Si el espesor del separador es inferior a 100 μm , su resistencia física puede resultar insuficiente. Si el espesor es superior a 1000 μm , la electrólisis puede ser menos eficiente.

50 El diámetro máximo de poro anterior se mide utilizando el procedimiento de ensayo de punto de burbuja (*Bubble Point Test Method*) que se describe más adelante. Este procedimiento se describe en la norma *American Society for Testing and Materials Standard (ASTM), Method F316*.

55 Soporte poroso

El soporte poroso se utiliza para reforzar el separador a fin de garantizar su resistencia mecánica.

60 El soporte poroso incluye una tela porosa, placas metálicas porosas o placas cerámicas porosas.

Preferiblemente, el soporte poroso es una tela porosa, más preferiblemente una tela polimérica porosa.

Telas poliméricas porosas adecuadas se preparan a partir de polipropileno (PP), polietileno (PE), polisulfona (PS), sulfuro de polifenileno (PPS), poliamida/nailon (PA), poliétersulfona (PES), polifenilsulfona, tereftalato de polietileno

(PET), polietereetercetona (PEEK), polietereetercetona sulfonada (s-PEEK), monoclorotrifluoroetileno (CTFE), copolímeros de etileno con tetrafluoroetileno (TFE) o clorotrifluoroetileno (CTFE), poliimida, imida de poliéter y m-aramida.

- 5 El límite de temperatura del separador (para la estabilidad a largo plazo en condiciones fuertemente alcalinas) puede depender del soporte poroso utilizado.

Por ejemplo, un soporte poroso preferido para aplicaciones a baja temperatura ($\leq 80^{\circ}\text{C}$) está hecho de polipropileno, mientras que un soporte poroso preferido para aplicaciones a alta temperatura ($\leq 120^{\circ}\text{C}$) se prepara a partir de un copolímero de etileno-tetrafluoroetileno o una polietereetercetona.

10 La tela porosa polimérica puede ser tejida o no tejida.

Preferiblemente, el área abierta del soporte poroso es de entre el 20% y el 80%, más preferiblemente de entre el 40% y el 70%, para garantizar una buena penetración del electrólito en el soporte.

El soporte poroso tiene poros o aberturas de malla cuyo diámetro medio se encuentra preferiblemente entre 100 y 1000 μm , más preferiblemente entre 300 y 700 μm .

- 20 Preferiblemente, el soporte tiene un espesor de entre 100 y 750 μm , más preferiblemente de entre 125 y 300 μm .

Preferiblemente, el soporte poroso es una banda continua para permitir un proceso de fabricación que se describe en los documentos EP-A 1776490 y WO 2009/147084 y como se divulga más adelante.

25 Capa polimérica porosa

Las primera y segunda capas poliméricas porosas comprenden un polímero que también se denomina polímero de membrana. El polímero forma una red porosa tridimensional que es el resultado de una etapa de inversión de fase en la preparación del separador, tal y como se describe más adelante.

30 El polímero de membrana se selecciona del grupo que consta de polisulfona (PSU), poliétersulfona (PES), fluoruro de polivinilideno (PVDF), poliacrilonitrilo (PAN), óxido de polietileno (PEO), polimetilmetacrilato (PMMA) y copolímeros de los mismos.

35 Se prefieren los copolímeros de PVDF y de fluoruro de vinilideno (VDF) para su resistencia a la oxidación/reducción y sus propiedades filmógenas. Entre ellos, se prefieren los terpolímeros de VDF, el fluoropropileno de hexano (HFP) y el clorotrifluoroetileno (CTFE) para sus excelentes propiedades de hinchado, su resistencia al calor y su adhesión a los electrodos.

40 Un polímero de membrana particularmente preferido es la polisulfona, tal y como se divulga, por ejemplo, en el documento EP-A 3085815, párrafos [0027] a [0032].

Otro polímero de membrana preferido es una poliétersulfona (PES), tal y como se divulga en el documento EP-A 3085815, párrafos [0021] a [0026]. La poliétersulfona se puede mezclar con polisulfona, tal y como se divulga en el documento EP-A 3085815.

45 Preferiblemente, la capa polimérica porosa también comprende un material inorgánico hidrófilo.

Además, el material inorgánico hidrófilo puede mejorar la conductividad iónica a través del separador.

50 El material inorgánico hidrófilo se selecciona del grupo que consta de TiO_2 , HfO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 , $\text{Zr}_3(\text{PO}_4)_4$, Y_2O_3 , SiO_2 , materiales de óxido de perovskita, SiC , BaSO_4 y $\text{C}(\text{Pt/Rh/Ru})$.

Los óxidos y hidróxidos metálicos y son materiales inorgánicos hidrófilos más preferidos.

55 TiO_2 , BaSO_4 y ZrO_2 son materiales inorgánicos hidrófilos altamente preferidos.

Fabricación del separador reforzado para la hidrólisis alcalina

60 El separador reforzado para la hidrólisis alcalina como descrito anteriormente se prepara mediante un procedimiento de fabricación que comprende las etapas de:

- aplicar una solución dopante, como descrita más adelante, en ambas superficies de un soporte,
- aplicar una inversión de fase a las soluciones dopantes aplicadas para obtener así una primera capa polimérica

porosa en un lado del soporte y una segunda capa polimérica porosa en el otro lado del soporte, en el que el diámetro máximo de poro de la superficie exterior de la primera capa polimérica porosa ($PD_{max}(1)$) y de la segunda capa polimérica porosa ($PD_{max}(2)$) son diferentes entre sí.

5 En los documentos EP-A 1776490 (VITO) y WO 2009/147084 (Agfa Gevaert) se divulga un procedimiento preferido para la fabricación del separador reforzado. Estos procedimientos permiten fabricar separadores reforzados con una banda, en los que la banda, es decir, un soporte poroso, está embebida adecuadamente en el separador, sin que aparezca la banda en una superficie del separador.

10 Sin embargo, en ambas aplicaciones, el procedimiento de fabricación tiene como resultado separadores simétricos.

En la presente invención se utiliza el mismo procedimiento de fabricación, excepto que se utilizan soluciones dopantes distintas para cada lado del separador y/o se aplican etapas distintas para la separación de fase, en particular etapas VIPS distintas (separación de fase inducida por vapor) (*Vapour Induced Phase Separation*, según sus siglas en inglés), para cada lado del separador. Utilizando este procedimiento, se puede obtener un separador asimétrico como descrito anteriormente.

15

Solución dopante

20 La solución dopante comprende un polímero de membrana como descrito anteriormente, un material inorgánico hidrófilo como descrito anteriormente y un disolvente.

Preferiblemente, el disolvente de la solución dopante es un disolvente orgánico en el que se puede disolver el polímero de membrana. Además, el disolvente orgánico es preferiblemente miscible en agua.

25

Preferiblemente, el disolvente se selecciona entre la N-metil-2-pirrolidona (NMP), la N-etilpirrolidona (NEP), la N,N-dimetilformamida (DMF), la formamida, el dimetilsulfóxido (DMSO), la N,N-dimetilacetamida (DMAC), el acetonitrilo y mezclas de los mismos.

30 La solución dopante puede además comprender otros ingredientes para optimizar las propiedades de las capas poliméricas obtenidas, por ejemplo, su porosidad y el diámetro máximo de poro en su superficie exterior.

Preferiblemente, la solución dopante comprende un agente promotor de la formación de poros, tales como la polivinilpirrolidona (PVP), el alcohol polivinílico (PVA), el acetato de polivinilo (PVAc), la metilcelulosa y el óxido de polietileno. Estos compuestos pueden influir en el diámetro máximo de poro y/o en la porosidad de las capas poliméricas porosas.

35

Preferiblemente, la concentración de estos agentes promotores de la formación de poros en la solución dopante se encuentra entre el 0,1% en peso y el 15% en peso, más preferiblemente entre el 0,5% en peso y el 10% en peso.

40

En una realización particularmente preferida, la solución dopante comprende glicerol. El glicerol también influye en la formación de poros en la capa polimérica porosa.

Preferiblemente, la concentración de glicerol se encuentra entre el 0,1% en peso y el 15% en peso, más preferiblemente entre el 0,5% en peso y el 5% en peso.

45

La solución dopante utilizada para preparar la primera capa polimérica porosa puede ser idéntica a la solución dopante utilizada para preparar la segunda capa polimérica porosa o se pueden utilizar soluciones dopantes distintas para ambas capas poliméricas.

50

La solución dopante utilizada para preparar la primera capa polimérica porosa se puede optimizar para obtener pequeños diámetros máximos de poro ($PD_{max}(1)$), mientras que la solución dopante utilizada para preparar la segunda capa polimérica porosa se puede optimizar para obtener mayores diámetros máximos de poro ($PD_{max}(2)$), por ejemplo, optimizando la concentración de glicerol y/o de PVP en las soluciones dopantes.

55

Aplicación de la solución dopante

La solución dopante se puede aplicar en la superficie del soporte mediante cualquier técnica de recubrimiento o de fundición.

60

Una técnica de recubrimiento preferido es, por ejemplo, el recubrimiento por extrusión.

En una realización altamente preferida, las soluciones dopantes se aplican mediante una técnica de recubrimiento por boquillas ranuradas en la que en cada lado del soporte poroso están dispuestas dos boquillas de recubrimiento

ranuradas (Figuras 2 y 3, 200 y 300).

Las boquillas de recubrimiento ranuradas son capaces de mantener la solución dopante a una temperatura predeterminada, extender las soluciones dopantes uniformemente en el soporte y ajustar el espesor de recubrimiento de las soluciones dopantes aplicadas.

Cuando las soluciones dopantes se utilizan en una técnica de recubrimiento por boquillas ranuradas, su viscosidad se encuentra preferiblemente entre 1 y 500 Pa.s, más preferiblemente entre 10 y 100 Pa.s, a la temperatura de recubrimiento y a una velocidad de cizallamiento de 1 s^{-1} .

Preferiblemente, las soluciones dopantes adelgazan por cizallamiento. La proporción de la viscosidad a una velocidad de cizallamiento de 1 s^{-1} a la viscosidad a una velocidad de cizallamiento de 100 s^{-1} es preferiblemente de al menos 2, más preferiblemente de al menos 2,5, lo más preferiblemente de al menos 5.

El soporte poroso es preferiblemente una banda continua que se transporta hacia abajo entre las boquillas de recubrimiento ranuradas (200, 300), tal y como se muestra en las Figuras 2 y 3.

El espesor de recubrimiento se ajusta de manera que se obtengan unas primera y segunda capas poliméricas que tienen un espesor deseado.

Inmediatamente después de aplicarse, las soluciones dopantes impregnan el soporte poroso.

Etapa de inversión de fase

La etapa de inversión de fase comprende una denominada etapa de separación de fase inducida por un líquido (LIPS (*Liquid Induced Phase Separation*), según sus siglas en inglés) y preferiblemente una combinación de una etapa de separación de fase inducida por vapor (VIPS (*Vapour Induced Phase Separation*), según sus siglas en inglés) y una etapa LIPS.

Ambos tipos de separación de fase, es decir, LIPS y VIPS, son procesos de inversión de fase inducidos por un no disolvente.

En una etapa LIPS, el soporte poroso recubierto en ambos lados con la solución dopante se pone en contacto con un no disolvente que es miscible con el disolvente de la solución dopante.

Típicamente, este proceso se lleva a cabo sumergiendo el soporte poroso recubierto en ambos lados con las soluciones dopantes en un baño de no disolvente, también denominado baño de coagulación.

Preferiblemente, el no disolvente es agua, mezclas de agua y un disolvente aprótico que se selecciona del grupo que consta de N-metilpirrolidona (NMP), dimetilformamida (DMF), dimetilsulfóxido (DMSO) y dimetilacetamida (DMAC), soluciones de polímeros solubles en agua, tales como PVP o PVA, o mezclas de agua y alcoholes, tales como etanol, propanol o isopropanol.

Lo más preferiblemente, el no disolvente es agua.

Preferiblemente, la temperatura del baño de agua se encuentra entre 20°C y 90°C , más preferiblemente entre 40°C y 70°C .

La transferencia de disolvente de la capa polimérica recubierta hacia el baño de no disolvente y de no disolvente en la capa polimérica provoca la inversión de fase y la formación de una red polimérica porosa tridimensional.

En una realización preferida, la banda continua (100) recubierta en ambos lados con una solución dopante se transporta hacia abajo, en una posición vertical, hacia el baño de coagulación (800), tal y como se muestra en las Figuras 2 y 3.

En una etapa VIPS, primero se expone a aire húmedo el soporte poroso recubierto con las soluciones dopantes antes de sumergirse en el baño de coagulación.

Es típico para estos sistemas que agua es un no disolvente, lo que significa que la transferencia de agua que tiene lugar en la etapa de exposición a aire húmedo provoca la separación de fase.

En el procedimiento de fabricación mostrado en la Figura 2, la etapa VIPS se lleva a cabo en el área 400, entre las boquillas de recubrimiento ranuradas (200, 300) y la superficie del no disolvente en el baño de coagulación (800) que está protegida del ambiente mediante, por ejemplo, placas metálicas térmicamente aisladas (500).

ES 3 017 075 T3

El grado y la velocidad de la transferencia de agua en la etapa VIPS se pueden controlar ajustando la velocidad del aire, la humedad relativa y la temperatura del aire así como el tiempo de exposición.

5 El tiempo de exposición se puede ajustar modificando la distancia d entre las boquillas de recubrimiento ranuradas (200, 300) y la superficie del no disolvente en el baño de coagulación (800) y/o la velocidad de transporte de la banda elongada 100 de las boquillas de recubrimiento ranuradas hacia el baño de coagulación.

10 La humedad relativa en el área VIPS (400) se puede ajustar por medio de la temperatura del baño de coagulación y de la protección del área VIPS (400) del ambiente y del baño de coagulación.

La velocidad del aire se puede ajustar por medio de la velocidad de rotación de los ventiladores (420) en el área VIPS (400).

15 La etapa VIPS que se lleva a cabo en un lado del separador para obtener la primera capa polimérica porosa y en el otro lado del separador para obtener la segunda capa polimérica porosa puede ser idéntica o puede ser diferente para ambos lados.

20 Optimizando los parámetros descritos anteriormente para las etapas VIPS realizadas en cada lado del separador (Figura 3, 400 (1) y (2)), se puede ajustar el diámetro máximo de poro en la superficie exterior de la primera capa polimérica porosa (PDmax(1)) y de la segunda capa polimérica porosa (PDmax(2)) de manera que sean diferentes entre sí y tengan valores como descritos anteriormente.

25 Después de la etapa de inversión de fase, preferiblemente la etapa LIPS en el baño de coagulación, se puede llevar a cabo una etapa de lavado.

Después de la etapa de inversión de fase o de la etapa de lavado opcional, preferiblemente se lleva a cabo una etapa de secado.

30 Las Figuras 2 y 3 ilustran esquemáticamente una realización preferida para fabricar un separador según la presente invención.

El soporte poroso es preferiblemente una banda continua (100).

35 La banda se desenrolla de un rodillo de alimentación (600) y se guía hacia abajo en una posición vertical entre dos unidades de recubrimiento (200) y (300).

40 Mediante estas unidades de recubrimiento se aplica una solución dopante en ambos lados de la banda. El espesor de recubrimiento en cada lado de la banda se puede ajustar optimizando la viscosidad de las soluciones dopantes y la distancia entre las unidades de recubrimiento y la superficie de la banda. En los documentos EP-B 2296825, párrafos [0043], [0047], [0048], [0060] y [0063] y en la Figura 1 se describen unidades de recubrimiento preferidas.

45 A continuación, la banda recubierta en ambos lados con una solución dopante se transporta a lo largo de una distancia d hacia abajo hacia un baño de coagulación (800).

La etapa LIPS se lleva a cabo en el baño de coagulación.

50 La etapa VIPS se lleva a cabo antes de que la banda entre en el baño de coagulación en las áreas VIPS. En la Figura 2, el área VIPS (400) es idéntica en ambos lados de la banda recubierta, mientras que en la Figura 3, las áreas VIPS (400(1)) y (400(2)) en ambos lados de la banda recubierta son diferentes.

55 La humedad relativa (HR) y la temperatura del aire en el área VIPS se pueden optimizar utilizando placas metálicas térmicamente aisladas. En la Figura 2, tales placas metálicas (500) protegen completamente el área VIPS (400) del ambiente. En este caso, la humedad relativa (HR) y la temperatura del aire se determinan principalmente por la temperatura del baño de coagulación. La velocidad del aire en el área VIPS se puede ajustar mediante un ventilador (420).

60 En la Figura 3, las áreas VIPS (400(1)) y (400(2)) son diferentes entre sí. El área VIPS (400(1)) en un lado de la banda recubierta es idéntica al área VIPS (400) en la Figura 2. El área VIPS (400(2)) en el otro lado de la banda recubierta difiere del área (400(1)). No hay presente una placa metálica que protege el área VIPS (400(2)) del ambiente. Sin embargo, en este caso, el área VIPS (400(2)) se protege del baño de coagulación mediante una placa metálica térmicamente aislada (500(2)). Adicionalmente, no hay presente un ventilador en el área VIPS 400(2). Como consecuencia, el área VIPS (400(1)) tiene unas mayores humedad relativa HR y temperatura del aire con respecto a la humedad relativa HR y la temperatura del aire de la otra área VIPS (400(2)).

Una elevada humedad relativa (HR) y/o una elevada velocidad del aire en el área VIPS típicamente se traduce(n) en un mayor diámetro máximo de poro.

- 5 Preferiblemente, la humedad relativa (HR) en un área VIPS es de más del 85%, más preferiblemente más del 90%, lo más preferiblemente más del 95%, mientras que la humedad relativa (HR) en otra área VIPS es preferiblemente inferior al 80%, más preferiblemente inferior al 75%, lo más preferiblemente inferior al 70%.

10 Después de la etapa de separación de fase, el separador reforzado secado se transporta hacia un sistema de enrollado (700).

Se puede aplicar un liner en un lado del separador antes de enrollar el separador y el liner aplicado.

15 EJEMPLOS

Materiales

20 Salvo que se especifique lo contrario, todos los materiales utilizados en los siguientes ejemplos pueden obtenerse fácilmente a través de fuentes convencionales tales como Aldrich Chemical Co. (Bélgica) y Acros (Bélgica). El agua utilizada fue agua desmineralizada.

Tela PPS, un soporte poroso de sulfuro de polifenileno (tela tejida, espesor = 350 µm, área abierta = 60%), comercializado por NBC Inc.

25 **ZrO₂**, tipo E101 (un dióxido de zirconio que tiene un tamaño medio de partícula de 0,658 µm, una superficie específica de 22,26 m²/g y un volumen de poro de 0,140 ml/g), comercializado por MEL-Chemicals.

Udel P1700 NT LCD, un polímero de membrana de polisulfona, comercializado por SOLVAY.

Glicerol, un agente de ensanchamiento de poros, comercializado por MOSSELMAN.

NEP, N-etilpirrolidona, comercializada por BASF.

30 Mediciones

Los diámetros de poro de los separadores se midieron utilizando el denominado procedimiento de ensayo de punto de burbuja (*Bubble Point Test Method*).

35 El procedimiento de ensayo de punto de burbuja (*Bubble Point Test Method*) es el procedimiento más utilizado para determinar el tamaño de poros. Se basa en el hecho de que, para un fluido dado y un tamaño de poro dado con una humectación constante, la presión requerida para forzar una burbuja de aire a través del poro es inversamente proporcional al tamaño de la abertura.

40 La teoría de la capilaridad dice que la altura de una columna de agua en un tubo capilar es indirectamente proporcional al diámetro del tubo capilar.

45 Las fuerzas de tensión superficial retienen agua en el tubo capilar y el peso en la columna de agua aumenta a medida que disminuye el diámetro del tubo capilar. El agua se puede volver a empujar hacia abajo a una presión cuya altura equivalente es idéntica a la de la columna de agua. Por lo tanto, al determinar la presión requerida para poder expulsar agua del tubo capilar, se puede calcular el diámetro del tubo capilar.

En la práctica, el tamaño de poro del elemento de filtro (separador) se puede determinar humedeciendo el elemento con el fluido y midiendo la presión a la que el primer flujo de burbujas sale de la superficie superior del elemento.

50 El procedimiento para el método del ensayo del punto de burbuja se describe en la norma *American Society for Testing and Materials Standard (ASMT), Method F316*.

55 La superficie superior del filtro se pone en contacto con el líquido, el fondo se pone en contacto con aire y el portafiltro se conecta a una fuente de presión regulada. La presión de aire aumenta gradualmente y se observa formación de burbujas en el lado del líquido. A valores de presión inferiores al punto de burbuja, el gas pasa a través del filtro solo por difusión, pero, cuando la presión es suficientemente elevada para desplazar el líquido de los poros, el gas empieza a fluir profusamente y se observa formación de burbujas.

60 La presión inicial en la prueba de burbuja determina el tamaño (y la posición) de la abertura más grande y la presión de punto de burbuja abierto determina el tamaño medio de poro del elemento.

El punto de burbuja, el diámetro medio de poro, el diámetro máximo de poro y la permeabilidad al gas de los separadores se midieron utilizando un POROLUX 1000, comercializado por POROTEC.

Ejemplo 1Preparación del separador simétrico S-SEP

5

Se preparó una solución dopante mezclando los ingredientes de la Tabla 1.

Tabla 1

Ingredientes	% en peso
ZrO ₂	40,65
Udel P1700 NT LCD	12,835
Glicerol	1
NEP	45,515

10

El separador se preparó tal y como se divulga en el documento WO 2009/147084, ejemplos 2 a 5, y en la Figura 2 de la presente solicitud.

15

Se recubrieron ambos lados de una tela PPS de 1,7 m de largo de la solución dopante utilizando la tecnología del recubrimiento por boquillas ranuradas a una velocidad de 1 m/min.

A continuación, el soporte recubierto se transportó hacia un baño de agua (baño de coagulación, 800) mantenido a una temperatura de 65°C.

20

Se llevó a cabo una etapa VIPS antes de que el soporte entre en el baño de agua en un área cerrada (400, d = 7 cm, HR = 98%, sin ventilación).

25

A continuación, el soporte recubierto entró en el baño de agua durante 5 minutos. Durante este tiempo tuvo lugar una separación de gas inducida por líquido (HIPS).

Después de una etapa de lavado en línea a una temperatura de 70°C durante 15 minutos en agua, el separador obtenido se enrolló sin secado previo y luego se cortó al formato deseado.

30

El separador simétrico S-SEP obtenido tenía un espesor total de 500 µm.

Preparación del separador asimétrico As-SEP

35

El separador asimétrico As-SEP se preparó como descrito anteriormente, excepto que se utilizó una etapa VIPS diferente, tal y como se muestra en la Figura 3 de la presente solicitud.

Cada lado del soporte poroso recubierto con la solución dopante se sometió a una etapa VIPS distinta (Figura 3, 400(1) y 400(2), en la que d = 7 cm).

40

El área VIPS 400(2) no estaba protegida del ambiente y la superficie del baño de agua se cubrió con una placa metálica termoaislante (500(2)). Así se obtuvo el área VIPS 400(2) que tenía una humedad relativa HR del 70% y una temperatura del aire de 25°C.

45

El área VIPS 400(1) estaba cerrada al ambiente mediante una placa protectora 500(1) y la superficie del baño de agua no estaba cubierta. Ajustando la ventilación (420) en el área a 1 m/s, se obtuvieron una humedad relativa HR del 98% y una temperatura del aire de 65°C.

Evaluación de S-SEP y As-SEP

50

El punto de burbuja, el diámetro medio de poro (PD_{av}), el diámetro máximo de poro (PD_{max}) y la permeabilidad al gas (medida a 5 bar) de ambos lados de los separadores S-SEP y As-SEP se midieron como descrito anteriormente. Los resultados se recogen en la Tabla 2.

55

Tabla 2

		Punto de burbuja (bar)	PD _{av} (μm)	PD _{max} (μm)	Permeabilidad al gas (l/min.cm ³)
S-SEP	Superficie 1	2,2	0,15	0,39	4,1
	Superficie 2	2,2	0,15	0,39	4,1
As-SEP	Superficie 1	1,4	0,12	0,45	4,5
	Superficie 2	3,4	0,12	0,19	4,5

5 De los resultados en la Tabla 2 resulta evidente que en el caso del separador asimétrico As-SEP ambas superficies tienen unos diámetro máximo de poro y punto de burbuja diferentes.

Cuando este separador asimétrico (As-SEP) se utilizó en vez de un separador simétrico (S-SEP) en una celda de electrólisis alcalina para producir hidrógeno, se observaron:

- 10
- una mayor pureza del hidrógeno y oxígeno producidos,
 - una reducción del tiempo requerido para alcanzar un estado estacionario,
 - una menor tensión de disociación del agua, lo que indica un proceso más eficiente.

15

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la fabricación de un separador asimétrico para la electrólisis alcalina del agua que comprende las etapas de:
 - 5 - aplicar una solución dopante que comprende un polímero de membrana que se selecciona del grupo que consta de polisulfona (PSU), poliétersulfona (PES), fluoruro de polivinilideno (PVDF), poliacrilonitrilo (PAN), óxido de polietileno (PEO), polimetilmetacrilato (PMMA) y copolímeros de los mismos, un material inorgánico hidrófilo que se selecciona del grupo que consta de TiO_2 , HfO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 , $Zr_3(PO_4)_4$, Y_2O_3 , SiO_2 , materiales de óxido de perovskita, SiC, $BaSO_4$ y C(Pt/Rh/Ru) y un disolvente en ambas superficies de un soporte poroso,
 - 10 - aplicar una inversión de fase a las soluciones dopantes aplicadas, obteniéndose así una primera capa polimérica porosa contigua a un lado del soporte y una segunda capa polimérica porosa contigua al otro lado del soporte, en el que el diámetro máximo de poro de la superficie exterior de la primera capa polimérica porosa ($PD_{max}(1)$) y de la segunda capa polimérica porosa ($PD_{max}(2)$) son diferentes entre sí y en el que el diámetro máximo de poro se mide según el procedimiento de prueba de la norma ASTM F316,
 - 15 y en el que una relación $PD_{max}(2)/PD_{max}(1)$ se encuentra entre 1,25 y 10, caracterizado porque se utiliza una solución dopante diferente para cada lado del separador y/o que se utilizan etapas de inversión de fase diferentes para cada lado del separador.
2. Procedimiento de fabricación según la reivindicación 1, en el que las etapas de inversión de fase diferentes son etapas de separación de fase inducida por vapor (VIPS) diferentes.
3. Procedimiento de fabricación según la reivindicación 1 o 2, en el que el polímero de membrana es polisulfona o poliétersulfona (PES).
- 25 4. Procedimiento de fabricación según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el disolvente se selecciona entre la N-metil-2-pirrolidona (NMP), la N-etilpirrolidona (NEP), la N,N-dimetilformamida (DMF), la formamida, el dimetilsulfóxido (DMSO), la N,N-dimetilacetamida (DMAC), el acetonitrilo y mezclas de los mismos.
5. Procedimiento de fabricación según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el soporte poroso es una tela polimérica.
- 30 6. Procedimiento de fabricación según la reivindicación 5, en el que la tela polimérica se prepara a partir de un polímero que se selecciona del grupo que consta de polipropileno (PP), polietileno (PE), polisulfona (PS), sulfuro de polifenileno (PPS), poliamida/nylon (PA), poliétersulfona (PES), sulfona de polifenilo, tereftalato de polietileno (PET), polieteretercetona (PEEK), polieteretercetona sulfonada (s-PEEK), monoclorotrifluoroetileno (CTFE), copolímeros de etileno con tetrafluoroetileno (TFE) o clorotrifluoroetileno (CTFE), poliimida, imida de poliéter y m-aramida.
7. Procedimiento de fabricación según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que la solución dopante comprende además polivinilpirrolidona o glicerol.
- 40 8. Procedimiento de fabricación según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que el valor $PD_{max}(1)$ se encuentra entre $0,05 \mu m$ y $0,3 \mu m$ y que el valor $PD_{max}(2)$ se encuentra entre $0,2 \mu m$ y $6,5 \mu m$.
- 45 9. Procedimiento de fabricación según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que el valor $PD_{max}(1)$ se encuentra entre $0,05 \mu m$ y $0,3 \mu m$ y que el valor $PD_{max}(2)$ se encuentra entre $0,2 \mu m$ y $0,5 \mu m$.
- 50 10. Procedimiento de fabricación según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que la relación $PD_{max}(2)/PD_{max}(1)$ se encuentra entre 2 y 7,5.

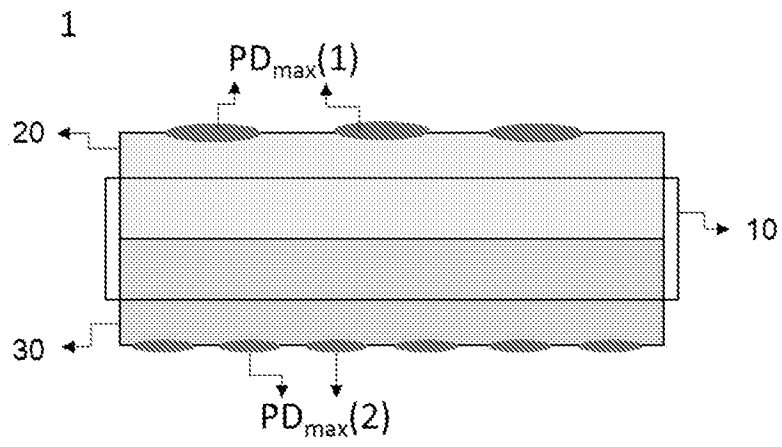


Figura 1

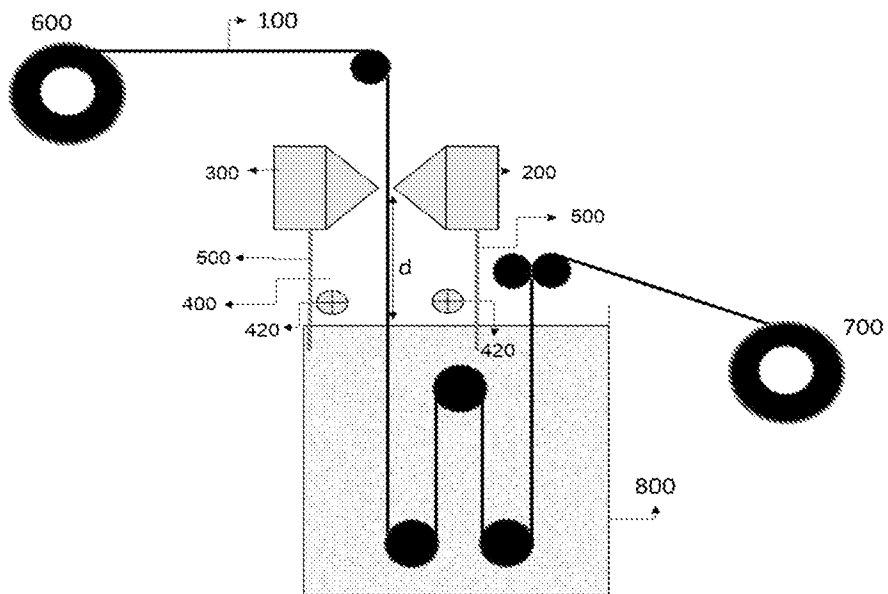


Figura 2

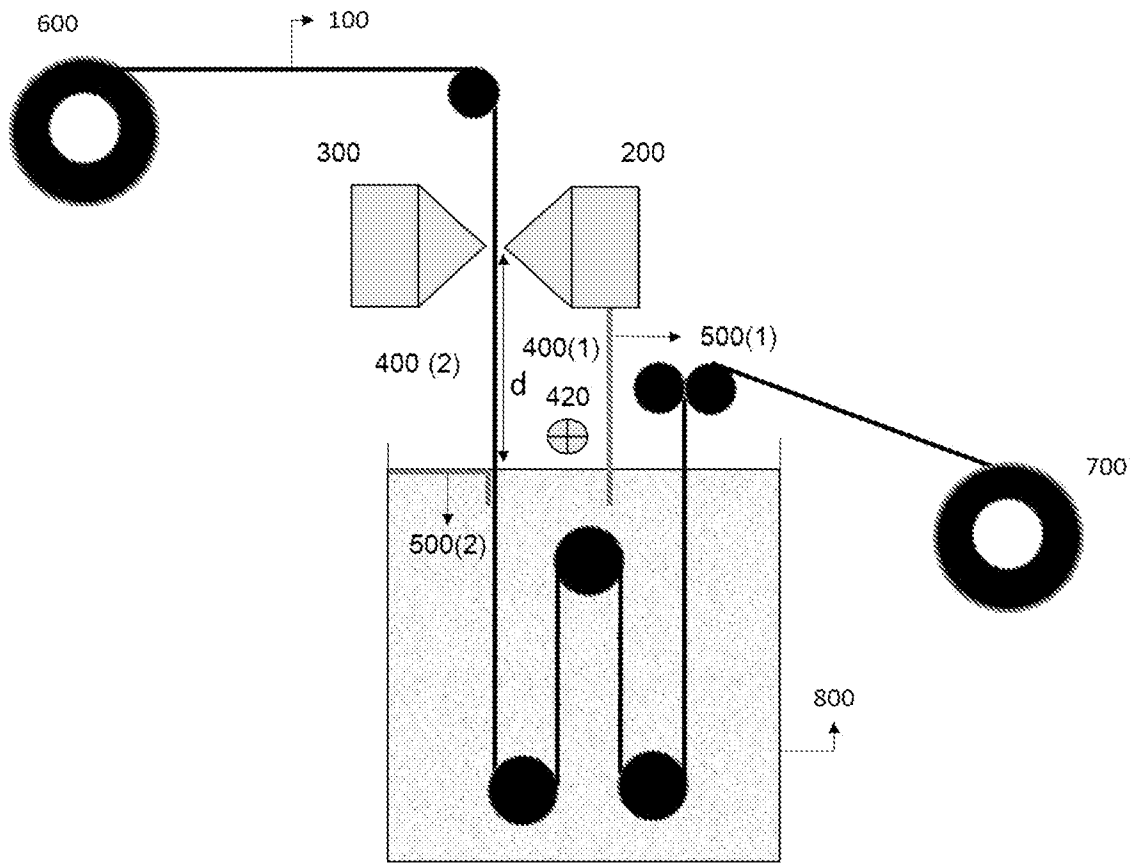


Figura 3