



Patent dodatkowy  
do patentu nr \_\_\_\_\_

Zgłoszono: 15.05.79 (P. 224895)

Pierwszeństwo: 16.05.78 Stany Zjednoczone  
Ameryki

Zgłoszenie ogłoszono: 16.06.80

Opis patentowy opublikowano: 25.09.1984

Int. Cl.<sup>8</sup> B01D 53/22  
C01B 3/56

**CZYIELNIA**

Urząd Patentowy  
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórca wynalazku \_\_\_\_\_

Uprawniony z patentu: Monsanto Company, St. Louis, Missouri  
(Stany Zjednoczone Ameryki)

### Sposób prowadzenia procesu dyfuzji wodoru

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób prowadzenia procesu dyfuzji wodoru.

Oddzielanie płynów z mieszanin płynów jest szczególnie ważnym zabiegiem w przemyśle chemicznym. Aby oddzielanie żadanego płynu za pomocą przepon rozdzielających było technicznie korzystne trzeba stosować przepony wytrzymujące warunki, w których pracują one podczas procesu rozdzielania, a przy tym powinny one umożliwiać odpowiednio selektywne oddzielanie płynu przy dostatecznie dużym strumieniu, to jest prędkość przenikania czyli dyfuzji na jednostkę powierzchni powinna być taka, aby proces rozdzielania mógł być prowadzony w sposób gospodarczo uzasadniony.

Rozdzielające przepony umożliwiające wprowadzić należyte selektywne rozdzielanie ale niepożądane mały przepływ, mogą wymagać stosowania tak dużej powierzchni rozdzielania, że ich stosowanie na skalę techniczną jest nie do przyjęcia.

Wiadomo, że wodór można oddzielać z gazowej mieszaniny zawierającej ten gaz i inne gazy oraz oczyszczać go zezwalając na selektywne jego przenikanie w podwyższonych temperaturach przez cienkie, nieporowate bariery z szlachetnych metali. W takim procesie wodór pod ciśnieniem kontaktuje się z jedną stroną takich nieporowatych barier, a po drugiej stronie bariery utrzymuje się niższe ciśnienie cząstkowe wodoru i wówczas wodór dyfunduje przez barierę i otrzymuje się go w postaci oczyszczonej.

2

Prędkość dyfundowania wodoru na jednostkę powierzchni takich barier zależy między innymi od grubości bariery, różnicy pomiędzy cząstkowymi ciśnieniami po stronie wysokiego i niskiego ciśnienia przy barierze, od temperatury bariery i tworzywa, z którego bariera ta jest wytworzona.

Aczkolwiek podatność bariery na dyfuzję, to jest zdolność tworzywa bariery do przepuszczania określonego gazu, nie zależy od grubości tej bariery, to jednak prędkość dyfuzji jest odwrotnie proporcjonalna do tej grubości. Ponieważ duża prędkość dyfuzji ma zasadnicze znaczenie dla przydatności takich barier w technice, przeto konieczne jest, aby bariera była możliwie najcieńsza, przy zachowaniu trwałości strukturalnej w warunkach prowadzenia tego procesu w technice i aby powierzchnia, na której zachodzi dyfuzja, była dostatecznie duża. W ciągu długiego czasu czyniono wiele starań w celu opracowania takich cienkich barier o dużej powierzchni, umożliwiających duże prędkości dyfuzji przy wytrzymywaniu warunków procesu. Wysiłki te czyniono co najmniej w ciągu pół wieku.

Na przykład, w opisie patentowym St. Zjedn. Am. nr 1 174 631 opisano proces, w którym stosuje się błonę z metalu, takiego jak pallad lub platyna, utrzymywaną w podwyższonej temperaturze i osadzoną na podstawie z porowatego fajansu lub elektrokorundu. W opisie tym omówiono również błonę osadzoną na porowatej rurze cylindrycznej.

Inni badacze stosowali cienkie bariery metalowe oparte na podłożach takich jak porowaty metal, two-

rzywo ceramiczne, osłony siatkowe i inne odpowiednie tworzywa zapobiegające odkształcaniu się czy zapadaniu cienkiej bariery metalowej. Jednak przy stosowaniu takich cienkich barier do dyfuzji wodoru wystąpiły trudności. Na przykład, próbowano wytwarzać bariery o dużych powierzchniach i grubości około 25 mikrometrów przez walcowanie, wytrącanie par i galwanizację, ale takie bariery okazały się kłopotliwe w użyciu lub działały niezadowalająco. Bariery takie są trudne do wytwarzania przez walcowanie bez otworów na kołki, toteż ich działanie jako bariery rozdzielającej było niezadowalające. Inne sposoby, np. wytrącanie par i galwanizacja, są bardzo powolne i niepraktyczne.

Poważne wysiłki czyniono w celu opracowania podpartych, planarnych barier metalowych, które umożliwiłyby technicznie odpowiednią dyfuzję wodoru. Patrz, np. opisy patentowe St. Zjedn. Am. nr nr 2 958 391 3 208 198, 3 238 700, 3 344 582, 3 344 586, 3 350 846, 3 413 777 i 3 499 265. Wysiłki te jak się wydaje, nie dały jednak technicznie korzystnych urządzeń do dyfuzji wodoru.

Proponowano również stosowanie wydłużonych rur, które mogą być skręcane w węzownice i nie wymagają oddzielnej podstawy. Rury te mogą być pojedyncze, albo w postaci wiązek wielu rur, co umożliwia zwiększenie powierzchni dla dyfuzji. Takie wiązki rur są przedstawione np. w opisie patentowym St. Zjedn. Am. nr 2 961 062 jako wytworzone przy użyciu kapilar zawierających pallad, przy czym podano, że rurki te są wyciągane do grubości ścianki od około 25 do 126 mikronów i mają średnicę otworu od około 794 do 3175 mikrometrów. Jak widać, rurki te mają ścianki „ściśłe” czyli „zwarte”, to jest budowa ich ścianek jest izotropowa. Aczkolwiek rurki te mogą być technicznie przydatne dla wodorowych ogniów dyfuzyjnych, to jednak ograniczenia występujące w technice podczas wyciągania rurek o takich średnicach i grubościach ścianek sprawiają, że urządzenia te są bardzo kosztowne. Wynika to zarówno z wysokiej ceny palladu jak i procesu wytwarzania rurek.

Ze względu na koszt jest też rzeczą bardzo ważną, aby wytwarzanie rurek odbywało się możliwie bezbłędnie, aby uniknąć strat materiałowych. Mianowicie, grubość ścianek powinna być zadowalająca zarówno z punktu widzenia samonośności rurek jak i konieczności unikania wad, na skutek których przez taką barierę mogłyby przenikać i inne gazy oprócz wodoru. Aczkolwiek wiadomo, że mniejsze rurki mogą mieć cieńsze ścianki (geometria właściwa mniejszym rurkom powoduje równomierną wytrzymałość cieńszych ścianek), to jednak trudno było wytwarzać takie mniejsze rurki o grubości ścianek odpowiadającej żądanym warunkom pracy. Wynika to z praktycznych ograniczeń przy wytwarzaniu małych rurek przez wyciąganie oraz ze związanego z tym kosztu.

Inni fachowcy próbowali stosować małe rurki o wymiarach zbliżonych do podanych w opisie patentowym St. Zjedn. Am. nr 2 961 062, patrz np. opisy patentowe St. Zjedn. Am. nr nr 2 911 057, 3 238 700, 3 172 742, 3 198 604, 3 208 198, 3 226 915, 3 392 510, 3 368 329, 3 522 019 i 3 665 680 oraz brytyjski opis patentowy nr 1 039 381. Wszystkie rurki stosowane w tych znanych urządzeniach mają ścianki o budowie izotropowej (pomijając usterki). W publikacjach tych nie proponowano stosowania mniejszych rurek ani rurek mających ścianki nie izotropowe. Do chwili obecnej nie opracowano

metalowych rurek w pełni gospodarczo odpowiednich.

Wynalazek umożliwia wytwarzanie barier, które w pełni odpowiadają stawianym wymaganiom. Poza wynalazieniem cienkich barier metalowych wysoce przydatnych zwłaszcza jako bariery w ekonomicznie pracujących urządzeniach do dyfuzji wodoru, stwierdzono również, że mogą one być stosowane w wielu innych urządzeniach i procesach. Szczególnie przydatne są one w szerokiej dziedzinie rozdzielania płynów za pomocą przepon.

Stosowanie polimerycznych włókien z kanalikiem jako przepon w różnych procesach rozdzielania płynów jest znane i ma wiele zalet w porównaniu z przeponami płaskimi, a to ze względu na geometrię właściwą włóknom kanalikowanym, dzięki której na jednostkę pojemności urządzenia zawierającego takie przepony uzyskuje się większą powierzchnię przeponową. Poza tym wiadomo, że tego typu włókna mogą wytrzymywać większe różnice ciśnień niż nie podparte przepony planarne, to jest płaskie, o zasadniczo takiej samej grubości i budowie fizycznej.

Niedawno opracowano polimeryczne włókna z kanalikiem użyteczne przy rozdzielaniu płynów, mające ścianki o budowie tak zwanego typu Loeb. Określenie to pochodzi z prac Loeba i współpracowników. Stwierdzili oni, że w przypadku przepon planarnych, stosując specjalną technikę ich wytwarzania, można znacznie zwiększyć przenikanie wody przez przepony z octanu celulozy.

Opisy patentowe St. Zjedn. Am. nr 3 133 132, 3 133 137 i 3 170 867 omawiają tę metodę, umożliwiającą wytwarzanie przepon o budowie, którą później nazwano budową „modyfikowaną”. Tę polimeryczną budowę badano szczegółowo, stosując różne metody barwienia oraz za pomocą mikroskopu elektronowego. W odróżnieniu od znanych wcześniej przepon z octanu celulozy, które są zupełnie ściśle i nie mają pustych przestrzeni, przepona odlana metodą Loeba i in. ma według informacji obszar zawierający pustą przestrzeń i oddzielny obszar ścisły. Obszar porowaty zwykle sięga od powierzchni przylegającej do powierzchni formy w czasie odlewania poprzez około 90—99% całkowitej grubości przepony, zaś pozostały obszar „zwały” sięga do przeciwległej powierzchni. Innymi słowy, ponieważ przepony takie nie mają na całej ich grubości takiej samej zwartości, przeto są uważane za „anizotropowe”, to jest w różnych obszarach na grubości przepony mają wyraźnie różnice w objętości pustej przestrzeni.

Inni specjaliści rozciągnęli określenie budowy anizotropowej również na polimeryczne włókna kanalikowe Patrz np. opisy patentowe St. Zjedn. Am. nr nr 3 674 628, 3 724 672, 3 884 754 i 4 055 696.

Te anizotropowe polimeryczne włókna kanalikowe stosowano jako podłoża dla przepon rozdzielających lub jako same przepony rozdzielające. Niestety, aczkolwiek te polimeryczne włókna kanalikowe mogą być stosowane w procesach odsalania i mogą mieć bardzo dobre zdolności oddzielania, to jednak często ich przydatność jest ograniczona i/albo tracą tę właściwość pod wpływem środowiska, w którym są stosowane.

Na przykład liczne chemikalia i niepożądane zanieczyszczenia chemiczne w strumieniach cieczy i gazów mogą powodować szkodliwe reakcje z tworzywami polimerycznymi. Podobnie też, w wyższych temperaturach

i przy wyższych ciśnieniach mogą występować zmiany żądanych właściwości takich włókien polimerycznych. Poza tym, te polimeryczne włókna kanalikowe nie osiągały selektywności barier z metali szlachetnych.

Porowate włókna szklane z kanalikami proponowano stosować jako podłoża przenikliwych przepon oraz do wytwarzania przepon do rozdzielania. Patrz, np. opisy patentowe St. Zjedn. Am. nr nr 3 246 764 i 3 498 909. Włókna te mają izotropową budowę ścianki otaczającą wewnętrzną pustą przestrzeń.

Znane są również liczne sposoby wytwarzania nieorganicznych włókien (patrz np. opisy patentowe St. Zjedn. Am. nr nr 3 321 285, 3 311 689, 3 385 915, 3 529 044, 3 565 749, 3 652 749, 3 671 228, 3 709 706, 3 975 524, 3 846 527, 3 953 561, 4 023 989, 4 060 355 i 4 066 450), ale włókna te nie nadają się do wytwarzania wysoce sprawnych przepon do prowadzenia procesu dyfuzji wodoru.

W opisie wynalazku stosuje się następujące określenia:

Określenie „włókno z kanalikiem” lub „włókno kanalikowe” oznacza włókno lub jednowłóknową nitkę o długości bardzo dużej w porównaniu ze średnicą i osiowo biegnącym ciągłym kanalik pozbawionym tworzywa stanowiącego włókno, częściej określanym nazwą „otwór”. Włókna takie mogą być wytwarzane praktycznie o każdej żądanej długości.

Określenie „wewnętrzna przestrzeń pusta” albo „wewnętrzna przestrzeń wolna” oznacza tę przestrzeń w ścianie włókna, w której nie ma tworzywa, z którego włókno to jest wykonane.

Obszar w ścianie włókna określa się jako „warstwa zwarta” lub „warstwa ściśła”, gdy jest on stosunkowo ściśły, to znaczy, gdy ma niewiele, a często nie ma wcale wewnętrznej przestrzeni pustej i stanowi zaporę dla płynu przepływającego przez ściankę. Obszar ten może być porowaty lub zasadniczo nieporowaty. Określenie „porowaty” oznacza cechę warstwy zwartej, która jest poza tym warstwą ciągłą, zawiera bardzo małe, często kręte przejścia, umożliwiające przepływ płynu przez warstwę zwartą nie będący przepływem dyfuzyjnym.

Określenie „warstwa powierzchniowa” stosuje się dla oznaczenia zwartej warstwy na wewnętrznej i/albo zewnętrznej powierzchni włókna.

Określenie „obwodowa warstwa zewnętrzna” oznacza zewnętrzną część ścianki włókna, mającą grubość 0,25—0,5 odległości pomiędzy powierzchnią zewnętrzną i powierzchnią wewnętrzną włókna, przy czym część ta może być ewentualnie pokryta warstwą powierzchniową.

Określenie „obwodowa warstwa wewnętrzna” oznacza tę część wewnętrzną ścianki włókna, która otacza kanalik czyli otwór. Grubość tej części wynosi 0,25—0,5 odległości pomiędzy wewnętrzną powierzchnią i zewnętrzną powierzchnią włókna, przy czym część ta może być odgraniczona od kanalika warstwą powierzchniową.

Określenie „tworzywa zasadniczo nieorganiczne” oznacza dające się spiekać tworzywa nieorganiczne, zasadniczo nie zawierające organicznej substancji polimerycznej.

Określenie „monolityczne” oznacza, że tworzywo włókna ma taki sam skład w całym włóknie i zachowuje fizyczną konfigurację dzięki wiązaniu pomiędzy spieczonymi cząstkami.

Określenie „promieniowo anizotropowa wewnętrzna przestrzeń pusta (lub wolna)” oznacza, że pusta przestrzeń wewnątrz ścianki włókna zmienia się w kierunku prostopadłym do osi włókna.

5 Zgodnie z wynalazkiem proces dyfuzji wodoru prowadzi się przy użyciu nieporowatej przegrody metalowej umieszczonej w ogniwie spalinowym przepuszczającą wodór, a cechą tego sposobu jest to, że jako przegrodę stosuje się monolityczne włókno kanalikowe z metalu  
10 przepuszczającego wodór, mające promieniowo anizotropowy układ wewnętrznych pustych przestrzeni w ścianie i zasadniczo nieporowatą warstwę zwartą.

Korzystnie stosuje się włókna z niklu lub ze stopu niklu, zwłaszcza ze stopu niklu z żelazem.

15 Urządzenie do stosowania sposobu według wynalazku ma nieporowatą przegrodę przepuszczającą wodór, zawierającą monolityczne włókna kanalikowe z metalu przepuszczającego wodór, mające promieniowo anizotropowy układ wewnętrznych pustych przestrzeni  
20 w ściankach i zasadniczo nieporowatą warstwę zwartą. Korzystnie przegroda ta zawiera wiązkę metalowych włókien z licznych kordów, składających się z wielu kanalikowych włókien skręconych razem.

Na rysunku przedstawiono przykład urządzenia do  
25 stosowania sposobu według wynalazku w przekroju podłużnym.

Kanalikowe włókna, z których przygotowuje się przegrody w tym urządzeniu, wytwarza się w ten sposób, że w roztworze organicznego polimeru dającego się  
30 formować we włókna dysperguje się nieorganiczne tworzywo dające się spiekać i otrzymaną dyspersję wytłacza się przez dyszę przedziałniczą do wytwarzania włókien kanalikowych, otrzymując macierzyste, polimeryczne  
35 włókno kanalikowe, obciążone tworzywem nieorganicznym i mające promieniowo anizotropowy układ wewnętrznej pustej przestrzeni w ściankach. Z tego macierzystego włókna usuwa się organiczny polimer i spieka pozostałe tworzywo nieorganiczne, przy czym  
40 oba te zabiegi prowadzi się w takich warunkach, aby zachować promieniowo anizotropowy układ pustej przestrzeni w ściankach kanalikowego włókna.

Otrzymane nieorganiczne włókno kanalikowe ma budowę ścianek macierzystego włókna polimerycznego z kanalikiem, ale w skali zmniejszonej na skutek skurczenia się.

45 Jako nieorganiczne tworzywo dające się spiekać stosuje się metale przepuszczające wodór, np. metale szlachetne, nikiel, żelazo i stopy tych metali.

Włókna te mają promieniowo anizotropowe ścianki z wewnętrzną pustą przestrzenią. Innymi słowy, jeden obszar ścianki włókna może mieć stosunkowo dużą objętość pustej przestrzeni, np. w wewnętrznej strefie obwodowej, a inny obszar włókna, np. w zewnętrznej strefie obwodowej może mieć objętość pustej przestrzeni znacznie mniejszą. Stanowi to różnicę w porównaniu ze znanymi, izotropowymi porowatymi, nieorganicznymi  
55 włóknami kanalikowymi (szklanymi), mającymi taką samą objętość pustej przestrzeni na całym obszarze ścianek włókna, jak też w porównaniu z rurkami z szlachetnych metali o izotropowej, zwartej czyli ściślej budowie ścianek.

Swoista objętość wewnętrznej pustej przestrzeni w ściankach włókien według wynalazku w dowolnym kierunku promieniowym prostopadłym do podłużnej  
60 osi włókna od środka kanalikowego włókna może być

zasadniczo równomierna. Oznacza to, że włókna takie mające współśrodkowe otwory czyli kanaliki, mają objętość wewnętrznej pustej przestrzeni we wszystkich punktach ścianki w dowolnym cylindrycznym pierścieniu współśrodkowym z osią włókna zasadniczo taką samą.

Włókna te mogą mieć kształt poprzecznego przekroju nie tylko kołowy, a np. kwadratowy, sześciokątny, gwiaździsty lub wydłużony albo z wystęпами itp. Kształty takie można nadawać włóknom przy ich wytłaczaniu, stosując odpowiednie dysze przędzalnicze.

Zwykle całkowita objętość wewnętrznej przestrzeni pustej, to jest objętość zawarta pomiędzy nominalną powierzchnią wewnętrzną i zewnętrzną włókna, może wynosić od około 15% do około 95%, a korzystnie wynosi od około 45% do około 90%. Szczególnie odpowiednie są włókna o objętości wewnętrznej pustej przestrzeni w obwodowej strefie zewnętrznej wynoszącej od około 10% do około 35% i o objętości wewnętrznej pustej przestrzeni w obwodowej strefie wewnętrznej od około 75% do około 95%.

Jak wspomniano wyżej, włókna te mają dużą powierzchnię właściwą i dzięki ich stosunkowo małej średnicy zewnętrznej, powierzchnia dyfuzji na jednostkę objętości jest bardzo duża.

Włókna te mają także szczególnie dużą i użyteczną powierzchnię właściwą wewnątrz ścianek. Ponieważ tworzywo nieorganiczne może spełniać dwojaką rolę, mianowicie jako podłoże i/ albo jako funkcyjna struktura włókna oraz jako substancja katalizująca reakcje zachodzące przy powierzchni włókna, przeto ta dostępna powierzchnia właściwa wewnątrz ścianki włókna może dać bardzo duże korzyści.

Włókna te mają zwykle zewnętrzną średnicę do około 2000 mikrometrów, ale mogą mieć również większe średnice, takie jak 3000 lub 4000 mikrometrów, do około 6000 mikrometrów. Takie włókna o większych średnicach mogą mieć ścianki grubsze i wówczas ich powierzchnia właściwa dostępna dla dyfuzji jest na jednostkę objętości włókna mniejsza i trzeba je stosować w odpowiednich warunkach. Korzystnie włókna te mają zewnętrzną średnicę od około 50 do 700, zwłaszcza 100—550 mikrometrów. Grubość ścianek zależy od żądanego wymiaru kanałika, aby nie powodować nadmiernego spadku ciśnienia. Często włókna te mają ścianki o grubości od około 20 do około 300 mikrometrów, a szczególnie korzystnie od około 50 do około 200 mikrometrów. Stosunek grubości ścianek włókna wynosi zwykle od około 0,5 do około 0,03; a zwłaszcza od około 0,5 do około 0,1.

Dzięki swoistej charakterystyce pustej przestrzeni budowa ścianek tych włókien nie jest oczywiście taka sama jak ścianek rurek ze szlachetnego metalu, stosowanych w znanych procesach dyfuzji wodoru, toteż bezpośrednie porównywanie grubości ścianek w obu tych przypadkach nie byłoby właściwe. Ponieważ ścianki takich znanych rurek są zasadniczo ściśle czyli zwarte i nie mają wcale lub mają tylko bardzo małą wewnętrzną pustą przestrzeń, przeto możnaby je raczej porównywać z zasadniczo nieporowatą, zwartą warstwą włókien według wynalazku, stanowiącą tylko część grubości ścianki biorącej udział w dyfuzji.

Włókna stosowane zgodnie z wynalazkiem mają zwartą warstwę, która może być porowata lub zasadniczo nieporowata. Grubość tej zwartej warstwy stanowi

mniej niż 50%, korzystnie mniej niż 30%, a zwłaszcza mniej niż 15% grubości ścianki.

W przypadku zasadniczo nieporowatej warstwy zwartej grubość tej warstwy dogodnie jest oznaczać jako „grubość faktyczną”, to jest obliczoną na podstawie dyfuzji gazu przez tę zasadniczo nieporowatą warstwę i ściankę włókna oraz przepuszczalności właściwej tworzywa, z którego wykonano włókno. Aby to obliczyć, można badać włókno za pomocą innego gazu, w celu upewnienia się o obecności zasadniczo nieporowatej warstwy zwartej.

W przypadku porowatych warstw zwartych grubość można oznaczać np. za pomocą wybierającego mikroskopu elektronowego. Zwykle włókna o zewnętrznej średnicy do około 100 mikrometrów grubość zwartej warstwy wynosi od około 2 do około 80 mikrometrów, np. około 4—60, a zwłaszcza około 10—50 mikrometrów.

Włókna mające zwarte warstwy są szczególnie użyteczne przy oddzielaniu gazów, gdy np. w przypadku pewnych metali dąży się do tego, aby przez zasadniczo nieporowatą warstwę zwartą dyfundował tylko wodór. Zwartą warstwę może stanowić powierzchnię warstwę zewnętrzną lub wewnętrzną włókna, albo może znajdować się wewnątrz ścianki włókna.

Zgodnie z wynalazkiem korzystnie stosuje się kanalikowe włókna mające warstwę powierzchniową (zdefiniowaną powyżej) w strefie obwodowej powierzchni zewnętrznej lub wewnętrznej albo w strefach obu tych powierzchni. Strefa ta albo strefy te obejmują się wzajemnie komunikujących się wewnętrznych przestrzeni pustych, które są stopniowo większe lub mniejsze w kierunku promieniowym przy przechodzeniu z jednej strefy do drugiej.

Szczególnie korzystnie stosuje się włókna mające stosunkowo cienkie warstwy zwarte w postaci warstw powierzchniowych na zewnętrznej stronie włókna. Włókna takie są bardzo użyteczne przy rozdzielaniu płynów metodami przeponowymi, np. w procesach dyfuzji wodoru. Włókna takie mogą stanowić podłoża, gdy warstwa powierzchniowa jest porowata, lub same przepony, gdy warstwa powierzchniowa jest zasadniczo nieporowata. Mają niedostateczną wytrzymałość w wysokich temperaturach i/ albo ciśnieniach.

Przykładem włókien o cienkiej warstwie zwartej są włókna metalowe, np. ze stopów niklu, mające porowatą lub zasadniczo nieporowatą warstwę powierzchniową na ich zewnętrznej powierzchni, mającą grubość od około 2 do około 40 mikrometrów, grubość ścianek od około 75 do około 125 mikrometrów i średnicę zewnętrzną od około 250 do około 700 mikrometrów.

Wiadomo, że gdy zewnętrzna średnica wytworu rurowego maleje, to wytrzymałość nadawana przez grubość ścianki wzrasta. Ponieważ zgodnie z wynalazkiem stosuje się włókna o stosunkowo małych średnicach zewnętrznych, przeto w celu uzyskania odpowiedniej wytrzymałości można stosować ścianki o mniejszej grubości. Stanowi to dużą korzyść w licznych zastosowaniach, ponieważ można uzyskiwać znacznie wyższą zdolność dyfuzji czyli przenikliwość powierzchni właściwej na jednostkę objętości i szybkość dyfuzji może być wyższa, ze względu na małą grubość ścianek i bardzo cienkie warstwy powierzchniowe. Poza tym, ponieważ można stosować takie cienkie ścianki i bardzo cienkie warstwy zewnętrznie, przeto można stosować nieorganiczne tworzywa, takie jak nikiel i jego stopy, które dotych-

czas uznawano za nieprzydatne do tego celu ze względu na właściwą im małą przenikliwość. Umożliwia to zmniejszenie kosztu, zwiększenie wytrzymałości i stosowanie tworzywa, który ogólnie biorąc jest bardziej odpowiedni w warunkach stosowanych przy dyfuzji wodoru. Korzyści te uzyskuje się bez potrzeby ograniczania lub z niewielkim tylko ograniczeniem temperatury i ciśnienia.

Stopy metali jako nieorganiczne tworzywo do wyrobu włókien stosowanych zgodnie z wynalazkiem można wytwarzać przez zwykłe mieszanie cząstek związków metali, np. tlenków, a następnie dyspergowanie tej mieszaniny w roztworze polimeru. Takie stopy mogą dawać użyteczne cechy, zwłaszcza wytrzymałość, zdolność do dyfuzji i odporność chemiczną. Przykładem takich stopów są stopy wytwarzane z tlenków niklu i żelaza.

Metalowe włókna kanalikowe, z których wytwarza się przegrodę stosowaną zgodnie z wynalazkiem, można wytwarzać znanymi sposobami. Korzystny sposób polega na tym, że jako organiczny polimer stosuje się homopolimer akrylonitrylu lub polimery akrylonitrylu z jednym lub z kilkoma monomerami, zdolnymi do kopolimeryzacji. Polimer ten rozpuszcza się w organicznym rozpuszczalniku, np. takim jak dwumetyloacetamid lub dwumetyloformamid, przy czym stężenie polimeru w roztworze wynosi około 5—35, korzystnie 10—30% wagowych. W otrzymanym roztworze dysperguje się małe cząstki związków metali, np. tlenków metali.

Jako metale korzystnie stosuje się takie stopy niklu z żelazem, które można otrzymywać mieszając drobne cząstki tlenków żądanych metali, np. tlenki niklu i żelaza. Zwykle taka mieszanina zawiera głównie jeden tlenek metalu, np. niklu, w ilości np. od około 65 do około 99% wagowych w stosunku do całej ilości tlenków oraz około 35—1% wagowych tlenku innego metalu, np. tlenku żelaza. Drobne cząstki związku metalu korzystnie miesza się z rozpuszczalnikiem przed dodaniem polimeru. Ma to szczególne znaczenie wtedy, gdy chodzi o zmniejszenie wielkości cząstek podczas mieszania. Stosunek wagowy ilości związku metalu do ilości polimeru wynosi zwykle od około 3,5 do około 15, korzystnie od około 4 do około 12, a zwłaszcza 4,5—10. Mieszanina może też zawierać małe ilości innych substancji.

Na przykład, substancje zwilżające mogą być szczególnie użyteczne w celu osiągnięcia żądanej, równomiernej dyspersji związku metalu w całym roztworze polimeru. Temperatura stosowana podczas mieszania nie ma istotnego znaczenia, ale powinna być na tyle wysoka, aby można było uzyskać roztwór polimeru zawierający równomiernie zdyspergowany związek metalu.

W czasie wytwarzania roztworu polimeru zawierającego związek lub związki metaliczne, lub po jego wytworzeniu, korzystnie jest usuwać, np. odsącać, niepożądane drobne cząstki, które mogą również zawierać cząstki związku metalu o zbyt dużych wymiarach, jak też odgazowywać roztwór, w celu usunięcia niepożądanych gazów.

Roztwór polimeru zawierający związek metalu wytłacza się następnie przez dyszę przedziałniczą do wytwarzania włókien z kanalikiem, mającą średnicę zewnętrzną np. od około 75 do około 6000 mikrometrów, korzystnie od około 200 do około 1000 mikrometrów i środkowy trzpień o zewnętrznej średnicy od około

50 do około 5900 mikrometrów, korzystnie od około 50 do około 900 mikrometrów. Środkowy trzpień może też mieć kapilarę do wstrzykiwania.

Wytłaczane włókno z dyszy kontaktuje się, korzystnie bezpośrednio (wyprzedzanie na mokro) z kąpielą koagulującą. Kąpiel ta powinna zawierać substancję nie będącą rozpuszczalnikiem polimeru, np. wodę, ale zwykle może też zawierać rozpuszczalnik użyty do wytwarzania roztworu polimeru. Jeżeli jako polimer stosuje się homopolimery akrylonitrylu lub kopolimery akrylonitrylu z innymi monomerami, to szczególnie korzystnie jest stosować wodę jako substancję koagulującą, zarówno w kąpieli jak i w płynie wstrzykiwanym do kanalka wytłaczanego włókna.

Stężenie substancji koagulującej w kąpieli zależy od żądanej prędkości koagulacji, a prędkość ta zależy również od temperatury. Zwykle konieczne jest stosowanie stężenia substancji koagulującej wynoszącego od około 20 do około 100%, korzystnie od około 35 do około 100% objętościowych w stosunku do całości kąpieli koagulującej. Często korzystnie jest stosować temperaturę kąpieli koagulującej niższą od temperatury wytłaczanej mieszaniny. Stężenie substancji koagulującej w płynie wstrzykiwanym do kanalka wytłaczanego włókna (substancja ta może być taka sama jak w kąpieli koagulującej lub inna) również zależy od żądanej charakterystyki włókna. Zwykle w płynie wstrzykiwanym można stosować wyższe stężenie silnie koagulującego środka wtedy, gdy w obwodowej strefie wewnętrznej włókna wewnętrzna pusta przestrzeń ma być większa. Często jako płyn do wstrzykiwania odpowiednia jest woda.

Macierzyste włókno z kanalikiem można prowadzić z kąpieli koagulującej do zabiegu rozciągania w odpowiednim środowisku, np. we wrzącej wodzie i rozciągać np. 1—5 krotnie. Zamiast dłuższego przetrzymywania włókna w kąpieli można je płukać wodą. Włókno można też poddawać procesowi zluźnienia (wygrzewania), który również można prowadzić np. we wrzącej wodzie. Zluźnienie można prowadzić w stosunku od około 0,6 do około 0,9. Rozciąganie i zluźnianie nie mają decydującego znaczenia, ale umożliwiają wytwarzanie mocniejszego i wytrzymalszego włókna macierzystego.

Wytworzone macierzyste włókno kanalikowe zawiera polimer ze związkiem lub ze związkami i ma promieniowo anizotropowy układ wewnętrznych pustych przestrzeni w ściankach. Korzystnie ma ono zwartą warstwę, np. warstwę powierzchniową, na powierzchni zewnętrznej włókna. Stężenie polimeru w macierzystym włóknie może być zwykle stosunkowo małe, np. od około 25 do 5%, korzystnie od około 15 do około 5% wagowych w stosunku do masy włókna, zaś głównym składnikiem włókna jest związek metalu lub związki metali. Może ono też zawierać małe ilości innych substancji, to jest ślady innych rozpuszczalników, substancji koagulujących, substancji zwilżających i małe ilości zanieczyszczeń.

Wytworzone włókno macierzyste można suszyć, co zwykle uskutecznia się za pomocą powietrza. Włókno macierzyste wytwarza się zwykle z prędkością od około 5 do 100, a korzystnie 35—65 m/minutę.

Korzystnie jest również skręcać 2 lub większą liczbę macierzystych włókien kanalikowych w kord, który zachowuje swój układ po następnych zabiegach prze-

kształcania w włókno metalowe. Takie kordy z metalowych włókien są szczególnie użyteczne przy upakowywaniu ich, jeżeli stosuje się je w wiązkach w urządzeniach do oddzielania. Układanie włókien w kordy przyspiesza również proces wytwarzania.

Macierzyste włókno kanalikowe korzystnie poddaje się działaniu takich temperatur i środowisk, w których następuje rozkład i/albo reakcja polimeru, redukcja związku metalu do elementarnego metalu i spiekanie otrzymanych cząstek metalu z wytworzeniem ostatecznego włókna.

Środowisko redukujące można uzyskiwać, co najmniej częściowo, wykorzystując produkty powstające przy rozkładzie lub utlenianiu polimeru (związki metali, np. tlenki, działają tu jako utleniacze, gdy same ulegają redukcji). Można stosować inne gazy obojętne lub redukujące, takie jak azot, wodór i/albo tlenek węgla, w celu utrzymania żądanej atmosfery redukującej. Gazy te korzystnie wprowadza się w przeciwną stronę.

Wytworzone włókna metalowe z kanalem można magazynować w szpulach do dalszego użytku lub kierować do innych procesów, wprowadzając je do urządzeń, w których są stosowane. Szczególnie korzystne są włókna ze stopu niklowego, mające zewnętrzną średnicę do około 600, zwłaszcza do około 500 mikrometrów, wewnętrzną średnicę około 100 do około 400 mikrometrów i warstwę zwartą o grubości 4—50 mikrometrów.

Procesy rozdzielania gazów przy użyciu przepuszczających gaz włókien kanalikowych przebiegają znacznie lepiej niż przy użyciu polimerycznych przepon kanalikowych, a włókna stosowane zgodnie z wynalazkiem mogą zawierać tańsze tworzywa, np. nikiel, zamiast kosztownych metali, np. palladu i srebra.

Stosując takie włókna w procesach dyfuzji gazów oprócz opisanych wyżej korzyści uzyskuje się jeszcze inne. Mianowicie, otrzymuje się bardzo czyste strumienie gazu, który można stosować dalej bezpośrednio, zwłaszcza jako paliwo, np. w ogniach spaleniowych, lub jako produkt wyjściowy w procesach chemicznych. Zgodnie z wynalazkiem szczególnie korzystnie jest stosować włókna kanalikowe mające zasadniczo nieporowatą warstwę zwartą.

W urządzeniach do dyfuzji wodoru zwykle stosuje się związki włókien o dużej powierzchni właściwej w komorach dyfuzyjnych, w celu selektywnego oddzielania wodoru z gazowych mieszanin z dużą prędkością. W komorach takich można umieszczać wzdłuż wiązki zawierające liczne anizotropowe włókna kanalikowe mające zasadniczo nieporowatą warstwę z tworzywa, przez które można dyfundować.

Kanalikowe włókna lub kordy wytworzone przez skręcenie wielu takich włókien, można ciąć na stosunkowo krótkie odcinki, toteż spadek ciśnienia gazu przepływającego przez takie urządzenie jest nieznaczny i może utrzymywać dużą prędkość dyfuzji. Dobre wyniki uzyskuje się stosując odcinki o długości około 0,2—10 m. Włókna można gromadzić w wiązki. Końce włókien zwykle zamyka się szczelnie. Wiazkę włókien umieszcza się w stosunkowo ściśle dopasowanej tulei z dowolnego, odpowiedniego metalu i z jednej strony do wolnej przestrzeni pomiędzy włókna i tuleję wprowadza się stopiony metal, który dysperguje pomiędzy zewnętrznymi ściankami włókien i pomiędzy wewnętrzną ścianą tulei i zewnętrznymi ściankami włókien. Po

ochłodzeniu stopiony metal krzepnie, po czym część wiązki i tulei odcina się poprzecznie od wiązki prawie na wysokości szczelnego zamknięcia stopionym i zestalonym metalem, przy czym kanalik można łatwo otworzyć, np. przez polerowanie i/albo w inny sposób, podczas gdy włókna są związane między sobą i z tuleją. Otwory kanalików włókien łączy się z przewodem z nierdzewnej stali lub innym, służącym do gromadzenia wodoru, łącząc szczelnie tuleję z tym przewodem w dowolny, odpowiedni sposób.

Wykorzystując w praktyce wynalazek może być niekiedy pożądane, aby włókna w wiązce były otwarte na obu końcach. W takim przypadku opisane wyżej uszczelnienie i odcinanie prowadzi się na obu końcach. W innych przypadkach kanalik włókien są na przeciwnych końcach zamknięte. W komorach dyfuzyjnych z włóknami, których kanalik są na jednym końcu zamknięte, może być niekiedy pożądane, aby włókna były na tym końcu związane ze sobą szczelnie. W takim przypadku można powtórzyć opisaną wyżej operację uszczelniania na tym końcu i otwierać kanalik przez przecinanie.

Sposób dyfuzji wodoru według wynalazku może być stosowany w procesach oddzielania wodoru od innych gazów, do usuwania wodoru w celu przesunięcia stanu równowagi reakcji lub tylko do oczyszczania wodoru. Na rysunku przedstawiono przykład urządzenia do prowadzenia procesu sposobem według wynalazku. W osłonie 21 tego urządzenia umieszczono dużą liczbę przenikliwych dla wodoru włókien kanalikowych według wynalazku, np. około 2000 do 3000, zebranych w wiązkę 22. Jeden koniec tej wiązki jest osadzony w skrzyni 23 tak, że otwory kanalików włókien są między sobą połączone za pośrednictwem tej skrzyni. Skrzynia jest umieszczona w osłonie 21 tak, że jedyna droga dla płynu prowadzi przez otwory kanalików włókien. Przeciwnie końce tych włókien są szczelnie zamknięte przez końcowe zamknięcie 24. Ogrzana do odpowiedniej temperatury gazowa mieszanina zawierająca wodór wpływa do osłony 21 przez przewód doprowadzający 25, rozchodzi się wewnątrz wiązki 22 i przepływa do przewodu odprowadzającego 26, znajdującego się na przeciwnym końcu osłony. Wodór dyfunduje przez ścianki włókien do kanalików we włóknach i przepływa nimi do skrzyni 23. Wodór odpływa z osłony 12 przewodem 27. Na rysunku uwidoczniono urządzenie do dyfuzji wodoru, w którym tylko jeden koniec kanalikowych włókien jest otwarty, ale oczywiście oba końce tych włókien mogą być otwarte.

Urządzenie z włóknami kanalikowymi o zasadniczo nieporowatej warstwie zwartej szczególnie korzystnie stosuje się w procesach, w których dla wytworzenia wodoru trzeba stosować wysokie temperatury i ciśnienia, np. w procesach wytwarzania wodoru przez reformowanie gazu ziemnego (metanu), innych węglowodorów lub w procesie metanol — woda, a zwłaszcza w procesie reformowania metanolu z wodą. W procesach tych szczególnie korzystnie stosuje się nikiel lub stopy do wytwarzania kanalikowych włókien. Wydaje się, że obecność wody hamuje osadzanie się węgla na powierzchni metalu, toteż prowadząc proces w obecności wody można uniknąć szkodliwego wpływu węgla w powierzchnię włókien z niklu lub jego stopów, obserwowanego w przypadku nieobecności wody lub w obecności jej w małym stężeniu. Urządzenia te można również sto-

sować do wytwarzania drogą dyfuzji stosunkowo czystego wodoru w procesie dysocjacji amoniaku. Ponieważ jednak amoniak w pewnej mierze działa szkodliwie na włókna niklowe lub ze stopów niklu, przeto proces dysocjacji amoniaku trzeba prowadzić oddzielnie.

Szczególną zaletą sposobu według wynalazku jest to, że można go stosować w różnych reakcjach chemicznych, prowadzonych po obu stronach ścianek włókna. Jest to korzystne np. wtedy, gdy po jednej stronie ścianki zachodzi endotermiczna reakcja dająca wodór, który może dyfundować przez zasadniczo nieporowatą warstwę w ścianie włókna. Ciepło niezbędne dla takiej reakcji i dla utrzymania właściwej temperatury można dostarczać np. przez doprowadzenie gazu zawierającego tlen, takiego jak powietrze, do przeciwnej strony ścianki i przeprowadzenie po tej stronie egzotermicznej reakcji z wodorem. Te uzupełniające reakcje można prowadzić po przeciwnych stronach ścianek włókna. Reakcje te można ułatwiać stosując na wewnętrznych powierzchniach ścianek substancje działające katalitycznie lub stosując w włóknie tworzywo katalizujące jedną lub większą liczbę żądanych reakcji.

Stosowanie sposobu według wynalazku w reakcjach w celu przesunięcia stanu równowagi w żądanym kierunku również jest związane z inną odmianą procesu dyfuzji gazu. Stosowanie to jest skuteczne zwłaszcza w przypadku reakcji, których przebieg jest ograniczony stanem równowagi i gdy występuje uboczny produkt o małej cząsteczce, np. wodór. Stan równowagi można wówczas przesunąć w kierunku wytwarzania żadanego produktu usuwając te małe cząsteczki.

Przy użyciu włókien stosowanych w procesie według wynalazku można prowadzić reakcje w fazie gazowej przy optymalnych ciśnieniach i pomimo uzyskiwać żądany stopień przemiany. Podobnie też można prowadzić reakcje w temperaturach, w których stan równowagi jest mniej korzystny, hamując lub całkowicie likwidując niepożądane reakcje uboczne.

Można też prowadzić procesy w korzystniejszych gospodarczo warunkach, np. dostosowując stężenia składników reakcji tak, aby otrzymywać produkt z wyższą wydajnością i przy lepszym stopniu przemiany niż w przypadku prowadzenia tych reakcji w zwykły sposób, to jest bez dyfuzji gazu. Zmniejszając stężenie małych cząsteczek, np. wodoru w gazowej mieszaninie podawanej reakcji powoduje się dla danej reakcji chemicznej przesunięcie stanu równowagi w kierunku wytwarzania dodatkowych produktów reakcji (w tym też wodoru) i w wyniku tego uzyskuje się stopień przemiany składników reakcji w produkt wyższy niż przy prowadzeniu tej reakcji w podobnych warunkach, lecz bez stosowania dyfuzji gazu.

W celu lepszego wyjaśnienia przesuwania stanu równowagi w reakcjach chemicznych za pomocą włókien według wynalazku można wskazać na procesy znane z brytyjskiego opisu patentowego nr 1 039 381. Procesy takie są stosowane szeroko na skalę przemysłową. Na przykład, duże ilości wodoru wytwarza się reformując węglowodory lub metanol przez termiczny rozkład węglowodorów, przez procesy częściowego utleniania węglowodorów i przez reakcję tlenku węgla z wodą (z parą wodną).

Znane są również inne reakcje prowadzone w fazie gazowej, w których wodór jest jednym z produktów. Reakcje takie są prowadzone na skalę przemysłową i to

nie tylko w celu wytwarzania wodoru, ale również wtedy, gdy w ich wyniku otrzymuje się wodór jako produkt uboczny. Na przykład, można tu wymienić specjalne reakcje odwodorniania, takie jak np. przemiana cykloheksanu w benzen albo izopentanu w izopren. W takich reakcjach żądanym produktem jest węglowodór, a wodór stanowi produkt uboczny.

Stosując włókna według wynalazku można również prowadzić reakcję uwodorniania. Przykładem takiej reakcji w stanie równowagi jest odwodornianie etylobenzenu do styrenu. Reakcję tę zwykle prowadzi się w temperaturze 600°C i stopień przemiany wynosi około 50%. Usuwając wodór, stanowiący produkt uboczny, na drodze dyfuzji, np. przez przepuszczające włókna metalowe włókna kanalikowe według wynalazku, reakcję tę można przesunąć, uzyskując wyższy stopień przemiany. Włókna według wynalazku można oczywiście wytwarzać tak, że są odporne na działanie wysokich temperatur.

Innym przykładem tego typu reakcji jest wytwarzanie akrylonitrylu przez odwodornianie nitrilu kwasu propionowego. Nitril kwasu propionowego jest ubocznym produktem przy wytwarzaniu akrylonitrylu. Jeżeli odwodornianie prowadzi się w znany sposób w podwyższonych temperaturach, to nitril kwasu propionowego ulega tylko rozkładowi na niepożądane produkty. Skuteczne odwodornianie można jednak prowadzić w temperaturze 175°C, stosując homogeniczną katalizę przy użyciu kompleksowych związków metali, ale wówczas odwodornianie zachodzi ze stopniem przemiany wynoszącym tylko 1%. Usuwając zaś wodór drogą dyfuzji przy użyciu urządzenia według wynalazku można korzystnie przesunąć stan równowagi i zwiększać stopień przemiany.

Na przebieg reakcji w fazie gazowej, w których wodór jest produktem, często ma wpływ obecność homogenicznych albo heterogenicznych katalizatorów i zgodnie z wynalazkiem można prowadzić te reakcje w specjalnym reaktorze, zawierającym substancje katalityczne. Na przykład, jeżeli dyfuzja wodoru zachodzi w samym reaktorze ze stałym katalizatorem, wówczas komorę reakcyjną można wypełnić stałym katalizatorem i kanalikowe włókna umieścić w bliskim kontakcie z katalizatorem tak, że wodór dyfunduje przez nie niezwłocznie po jego wytworzeniu. Poza tym, w reakcjach takich nieorganiczne tworzywo włókien, to jest metal, może samo działać jak katalizator lub jego nośnik, a wówczas, dzięki dużej dostępnej powierzchni właściwej, uzyskuje się korzystniejszą równowagę reakcji.

Wodór otrzymany na drodze opisanej wyżej dyfuzji jest bardzo czysty, co jest szczególnie pożądane.

Przykład. Mieszaninę 930 g tlenku niklu (Fisher N-66), 80 g magnetytu ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) (Fisher I-119) i 800 ml dwumetyloformamidu umieszcza się w młynie kulowym z kulami stalowymi i miele dokładnie w celu dokładnego wymieszania i rozdrobnienia dużych skupień. Mieszaninę tę chłodzi się do temperatury około 10°C i przesącza przez lejek Bucknera, stosując filtracyjną tkaninę z 100% nylonu Style No.W.N.H.-Y 7MO-PD8 (Feon). Stalowe kule oddziela się na dużym sicie umieszczonym nad lejkiem. Na tkaninie pozostają duże cząstki i skupienia nie rozdrobnione w czasie mielenia.

Przesączony produkt kieruje się z lejka bezpośrednio do dużego mieszalnika typu Waring. Do mieszalnika

dodaje się też 204,8 g kopolimeru akrylonitrylu (około 93% akrylonitrylu i około 7% octanu winylu) i miesza aż do uzyskania dość jednolitej mieszaniny. Przed zmieszaniem rozpuszczalnik chłodzi się, w celu uniknięcia rozpuszczania podczas mieszania. W mieszalniku następuje dalsze zmieszanie tlenków i rozpuszczenie polimeru. Mieszanie kończy się, gdy temperatura mierzona za pomocą termopary w mieszaninie osiąga 75°C. Ciepło niezbędne dla uzyskania tej temperatury pochodzi z przemiany mechanicznej energii w czasie mieszania. Podczas tego mieszania w mieszalniku utrzymuje się ciśnienie około 74 hPa, w celu uniknięcia wchłaniania powietrza przez mieszaninę.

Otrzymana mieszanina stanowi roztwór kopolimeru akrylonitrylu, zawierający równomierną dyspersję cząstek tlenu. Mieszaninę tę przenosi się niezwłocznie do naczynia na roztwór przedziałniczy w urządzeniu do wyprzędzania, którego dysza jest zanurzona w kąpeli koagulacyjnej, spręża pod ciśnieniem 6,3 MPa i rozpoczyna pompowanie za pomocą pompy o stałej wydajności, dostarczającej przy 6,0 obrotach/minutę 3,5 ml mieszaniny/minutę. Mieszaninę tę filtruje się przez układ filtracyjny o końcowym sicie stalowym mającym oczka o średnicy 0,037 mm. Przefiltrowana mieszanina wpływa do dyszy mającej zewnętrzną średnicę około 711 mikrometrów i środkowy trzpień o średnicy zewnętrznej około 457 mikrometrów i średnicy wewnętrznej 254 mikrometry. Wodę o temperaturze 22°C, stanowiącą środek wewnętrznie koagulujący, wprowadza się przez środkowy trzpień w ilości 0,76 ml/minutę. Kąpiel koagulacyjna ma temperaturę 18°C i zawiera 65% dwumetyloacetamidu i 35% wody. Temperatura mieszaniny w naczyniu na roztwór przedziałniczy jest wyższa od temperatury kąpeli koagulacyjnej. Włókno po przejściu przez kąpiel koagulacyjną odbiera się na pierwszej rolce prowadniczej z prędkością 6 m/minutę, płucze na tej rolce roztworem z kąpeli koagulacyjnej (uzupełnienie procesu koagulacji), a następnie zdejonizowaną wodę na drugiej rolce i rozciąga 2,5 krotnie pomiędzy drugą i trzecią rolką prowadniczą w kąpeli zawierającej wrzącą wodę. Po rozciągnięciu włókno rozluźnia się (wygrzewa) przy stosunku 0,8 pomiędzy trzecią i czwartą rolką prowadniczą i ostatecznie odbiera z prędkością 12 m/minutę na cewkę, stosując nawijarkę Leosona. Polimeryczne włókno macierzyste z kanalikiem ma zewnętrzną średnicę około 643 mikrometry i średnicę wewnętrzną w przybliżeniu o połowę mniejszą od zewnętrznej.

Cewkę z włóknem macierzystym moczy się w ciągu około 18 godzin w zbiorniku o stałym przepływie

świeżo zdejonizowanej wody, suszy w ciągu 24 godzin w temperaturze i wilgotności pokojowej (około 25°C i wilgotność względna 50%), po czym umieszcza po stronie zasilania pieca do przemiany. Przed mierzaniem i poddawaniem działaniu pary włókno odwija się z cewki w naczyniu z wodą. Włókno wprowadza się do pieca na przenośniku taśmowym przez mały otwór z zasuwą. Temperatura w piecu wynosi 1080°C, a do pieca wprowadza w ciągu 1 minuty 7,6 litra gazu zawierającego około 34,4% wodoru, 0,9% tlenku węgla i 64,7% azotu. Włókno utrzymuje się w temperaturze roboczej w ciągu 8 minut. Otrzymane włókno ze stopu niklu z żelazem, tak jak i włókno macierzyste, ma ścianki o promieniowo anizotropowym układzie wewnętrznej pustej przestrzeni i warstwę powierzchniową na zewnętrznej powierzchni. Włókno jest mocne i ciągliwe, jego zewnętrzna średnica wynosi około 381 mikrometrów i średnica wewnętrzna około 203 mikrometrów.

W próbie z gazem z reformingu, zawierającym około 37% wodoru i 51% para wodnej oraz małe ilości tlenku węgla, dwutlenku węgla i metanu, prędkość przenikania wodoru przez te włókna w różnych temperaturach ma wartości podane w następującej tabeli. W tabeli tej objętość wodoru podano pod ciśnieniem normalnym, a ciśnienie w przestrzeni, do której wódór dyfundował wynosiło 666 Pa.

Tabela

| Temperatura °C | Prędkość przenikania<br>cm <sup>3</sup> /cm <sup>2</sup> sek. |
|----------------|---------------------------------------------------------------|
| 700            | $1,2 \times 10^{-3}$                                          |
| 750            | $1,7 \times 10^{-3}$                                          |
| 800            | $2,2 \times 10^{-3}$                                          |
| 855            | $3,0 \times 10^{-3}$                                          |

## Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób prowadzenia procesu dyfuzji wodoru przez nieporowatą przegrodę metalową przepuszczającą wodór, **znamienny tym**, że jako przegrodę stosuje się monolityczne włókno kanalikowe z metalu przepuszczającego wodór, mające promieniowo anizotropowy układ wewnętrznych pustych przestrzeni w ciśnie i zasadniczo nieporowatą warstwę zwartą.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się włókno z niklu lub ze stopu niklu.

3. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że stosuje się włókno ze stopu niklu z żelazem.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się przegrodę umieszczoną w ogniwie spaleniowym.

