

50/79

TP/Aa/TK
0145598

Søknad om patent.

Styret f. d. Ind. Rettsvern

15 MAI 1979

Pat.søkn. 791618

Til

Styret for det industrielle rettsvern

Boks 8160 Dep.,
Oslo 1.For
Patentstyret.

KO.

Patentsøknad nr.:

Int. Cl²: C 03 B 037/

Inngivelsesdag:

Alment tilgjengelig:

19 NOV. 1979

Alm. tilgj.

Søker:

I navn,
fødsels- og adresse,
søknad søkes av flere,
lysning om hvem som skal
e bevilget til å motta
dele fra Styret på vegne
søkerne.)Monsanto Company,
800 North Lindbergh Boulevard, St. Louis, Missouri 63166, USA

Innektig:

n, bopel og adresse.

Tandbergs Patentkontor A-S,
Uranienborg terrasse 19, Oslo 3

Søknadens:

n og (privat-) adresse.

Emerick Joseph Dobo,
315 East Cornwall Road, Cary, North Carolina 27511, USA
Tommy E. Graham,
5028 Oak Park Road, Raleigh, North Carolina 27612, USASøknadens
innhold:Uorganiske, hule fibre og fremgangsmåte ved fremstilling
derav.Søknad tidligere
ngitt utenfor riket:

16.5.1978

USA

906 502

Prioritet kreves fra dato: sted: nummer:

Søknad om
eggpatent:

Hovedsøknadens nr.: og dennes inngivelsesdag:

Søknad:

Den oppr. søknads nr.: og dennes inngivelsesdag:

Søknad:

Den oppr. søknads nr.: begjært inngivelsesdag:

Søknad:

Gjenpart av søknaden.

Sted/dato Oslo, 15. mai 1979

Beskrivelse og krav ~~xxxx~~ Informell

TANDBERGS PATENTKONTOR A-S

..... tegninger i 3 eks.

Fullmakt.

Overdragelsesdokument. 600,00

Søknadsavgift kr.

Ev. fotokopiavgift kr. 15,00

791618

POSTADRESSE
Boks 8160 Dep.
Oslo 1KONTORADRESSE
Middelthunsgt. 15BTELEFON
(02) *46 19 00POSTGIRO
517 07 09

Patentsøknad 791618

Sym. t. d. s. d. Polymers
181000 4c
Photo 791618

Monsanto Company,
800 North Lindbergh Boulevard, St. Louis, Missouri 63166, USA

Oppfinnere: Emerick Joseph Dobo,
315 East Cornwall Road, Cary, North Carolina 27511,
USA
Tommy E. Graham,
5028 Oak Park Road, Raleigh, North Carolina 27612,
USA

Fullmektig: Tandbergs Patentkontor A-S,
Uranienborg terrasse 19, Oslo 3

Tittel: Uorganiske, hule fibre og fremgangsmåte ved fremstilling derav

Oppfinnelsen angår uorganiske, anisotrope, hule fibre, fremgangsmåte ved fremstilling av slike fibre og apparater og fremgangsmåter for anvendelse av slike fibre. Disse fibre er anvendbare innen en rekke områder, som for separering av fluida, i brenselceller og for katalyse. De er spesielt egnede for slike anvendelser som omfatter gassdiffusjon, f.eks. hydrogendiffusjon.

Separering av fluida fra blandinger av fluida er en spesielt viktig prosess innen den kjemiske prosessindustri. For at separering av et ønsket fluidum under anvendelse av separeringsmembraner skal være kommersielt attraktivt må membranene kunne motstå de betingelser som de utsettes for under separeringsprosessen, og de må gi en tilstrekkelig selektiv separering av fluidumet sammen med en tilstrekkelig høy strøm, dvs. gjennomtrengnings- eller diffusjonshastighet pr. overflateareal, slik at bruken av separeringsmetoden vil være økonomisk attraktiv. Separeringsmembraner som oppviser en tilstrekkelig høy selektiv separering, men som gir uønsket lave strømmer, vil således kunne kreve slike store overflatearealer for separeringsmembranen at en anvendelse av disse membraner i teknisk målestokk ikke vil være økonomisk praktisk.

Det er kjent at hydrogen kan skilles fra og renses fra en gassformig blanding som inneholder hydrogen og andre gasser, ved å gjøre det mulig for hydrogenet selektivt og ved høye temperaturer å trenge gjennom tynne, uporøse barrierer av edelmetall. Ved denne metode bringes hydrogen under trykk i kontakt med den ene side av slike uporøse barrierer. Den annen side av barrieren holdes ved et lavere hydrogenpartialtrykk. Hydrogenet diffunderer gjennom barrieren og utvinnes i rensed tilstand.

Blant de variable som diffusjonen av hydrogen pr. arealenhet gjennom slike barrierer er avhengig av, kan nevnes barrierens tykkelse, partialtrykkforskjellen mellom barrierens høy- og lav-

trykksider, barrierens temperatur og det materiale hvorfra barrieren er laget.

Selv om diffunderbarheten gjennom en barriere, dvs. barriere-materialets evne til å gjøre det mulig for en spesiell gass å diffundere gjennom barrierematerialet, ikke er avhengig av barrierens tykkelse, er diffusjonsmengden pr. tidsenhet omvendt proporsjonal med denne tykkelse. Da høye diffusjonsmengder pr. tidsenhet er av vesentlig betydning for en kommersiell utnyttelse av slike barrierer, er det nødvendig at barrieren er så tynn som mulig under hensyntagen til strukturmessig stabilitet under kommersielle arbeidsbetingelser og at den frembyr et tilstrekkelig stort overflateareal for diffusjon. En betydelig innsats er i lengre tid blitt gjort i forsøk på å utvikle slike tynne barrierer med store overflatearealer og som vil kunne opprettholde slike høye diffusjonshastigheter samtidig som de vil motstå arbeidsbetingelsene. Disse anstrengelser har pågått i minst et halvt århundrede. Således er i US patentskrift nr. 1174631 en fremgangsmåte beskrevet for anvendelse av en metallfilm, som en film av palladium eller platina, som holdes ved en forhøyet temperatur og understøttet av en base av porøst stengods eller alundum. I dette patentskrift er også en slik film beskrevet understøttet på et porøst, sylindrisk rør.

Andre forskere har utnyttet tynne metallbarrierer som er båret på underlagsmaterialer, som porøst metall, keramikk, siktrammer eller andre egnede materialer, for å utelukke en forvridning eller sammenfalling av den tynne metallbarriere. Vanskeligheter har oppstått med slike tynne barrierer ved anvendelse for diffusjon av hydrogen. Forsøk er blitt gjort f.eks. på å fremstille barrierer med stort overflateareal og med en tykkelse av ca. 25 μ m ved valsing, avsetning fra dampfase og elektroplettering, men disse barrierer har vist seg å by på vanskeligheter om ikke utilfredsstillende å anvende. Slike barrierer er vanskelige å fremstille ved valsing uten dannelsen av nålehull som fører til utilfredsstillende bruksegenskaper når barrierene anvendes for separering. Andre metoder, som f.eks. avsetning fra dampfase og elektroplettering, er meget langsomme og upraktiske.

Betydelige anstrengelser er blitt gjort i et forsøk på å tilveiebringe bårne, plane metallbarrierer som vil kunne anvendes for fremstilling av kommersielt aksepterbart utstyr for diffusjon

av hydrogen, se f.eks. US patentskrifter nr. 2958391, nr. 3208198, nr. 3238700, nr. 3344582, nr. 334586, nr. 3350846, nr. 3413777 og nr. 3499265. Disse anstrengelser synes ikke å ha resultert i kommersielt fordelaktig utstyr for diffusjon av hydrogen.

Det er også blitt foreslått å anvende lange rør (som kan foreligge i spiralform) som ikke krever et eget bæreremateriale. Disse rør kan fremstilles enkeltvis eller i form av rørknipper for å øke det tilgjengelige overflateareal for diffusjon. Slike rørknipper er beskrevet f.eks. i US patentskrift nr. 2961062 hvor palladiumholdige kapillarrør anvendes som ifølge beskrivelsen er blitt trukket til en veggtykkelse av 25-126 μm og med en kanaldiameter av 794-3175 μm . Disse rør synes å ha "tette" eller "kompakte" vegger, dvs. en isotropisk veggstruktur. Selv om kapillarrørene ifølge dette US patentskrift kan anvendes for å lage teknisk godtagbare celler for diffusjon av hydrogen, fører de begrensninger som settes i praksis til trekking av rør med slike diametre og veggtykkelser til utstyr som er meget kostbart å produsere. Dette skyldes både den høye pris for palladium og selve metodene for å trekke rørene. På grunn av disse omkostninger er det meget viktig at det ved rørtrekkemetoden fås rør som er i det vesentlige tilfredsstillende under bruk og med begrenset feilmargin som ellers ville ha ført til materialtap. Dette innebærer at de anvendte veggtykkelser må være tilfredsstillende både for å gi en konstruksjonsmessig støtte og for å unngå sprekker som kan gjøre det mulig for andre gasser enn hydrogen å passerer gjennom barrieren. Selv om det er kjent at mindre rør vil gjøre det mulig å bruke tynnere vegger (på grunn av at geometrien for mindre rør gir den samme styrke ved tynnere vegger), har det vært vanskelig å fremstille slike mindre rør som har veggtykkelser som var avpasset i forhold til de ønskede arbeidsbetingelser. Dette skyldes de begrensninger som i praksis gjelder for fremstilling av små rør ved hjelp av trekke-metoder og de meget høye omkostninger for dette. Andre forskere har undersøkt bruk av små rør med lignende dimensjoner som rørene beskrevet i US patentskrift nr. 2961062, og det kan i denne forbindelse vises til f.eks. US patentskrifter nr. 2911057, nr. 3238700, nr. 3172742, nr. 3198604, nr. 3208198, nr. 3226915, nr. 3278268, nr. 3392510, nr. 3368329, nr. 3522019 og nr. 3665680 og til britisk patentskrift nr. 1039381. Alle rør som er anvendt i de beskrevne apparater, synes å ha isotropisk veggstruktur (uten sprekker).

Disse forskere har ikke foreslått bruk av mindre rør eller av rør med vegger som ikke er isotropiske. Opp til idag har metallrør som økonomisk er potensielt anvendbare, vært en mangelvare.

Ved den foreliggende oppfinnelse tilveiebringes barrierer som lett vil tilfredsstille dette mål. Foruten at det ifølge oppfinnelsen tilveiebringes tynne metallbarrierer som er sterkt egnede som barrierekomponenter i f.eks. økonomisk aksepterbare apparater for diffusjon av hydrogen, har det også ifølge oppfinnelsen vist seg at disse komponenter kan anvendes i apparater og for prosesser for en rekke andre formål. Av spesiell interesse er det vide bruksområde som gjelder separering av fluida ved hjelp av membraner.

Bruken av polymere, hule fibre som separeringsmembraner for forskjellige metoder for separering av fluida har vært vel erkjent å by på store fordeler sammenlignet med plane membraner. Dette skyldes de hule fibres geometri som gir et stort membranoverflateareal for separering pr. volumenhet av apparatene som inneholder disse fibre. Dessuten er det kjent at slike hule fibre er istand til å motstå høyere trykkforskjeller enn ubårne, plane membraner med i det vesentlige den samme samlede tykkelse og fysikalske struktur.

Mer nylig er polymere, hule fibre blitt fremstilt som er anvendbare for separering av fluida og som har en veggstruktur av den såkalte "Loeb-typen". Denne betegnelse skriver seg fra det arbeide som er blitt utført av Loeb og medarbeidere som fant at med plane membraner og ved anvendelse av spesielle prepareringsmetoder kunne de øke vanngjennomtrengbarheten gjennom celluloseacetatmembraner sterkt. I US patentskrifter nr. 3133132, nr. 3133137 og nr. 3170867 er denne metode beskrevet som fører til hva som senere er blitt betegnet som en "modifisert" membranstruktur. Denne polymerstruktur er blitt utstrakt undersøkt under anvendelse av forskjellige farvemetoder og dessuten ved elektronmikroskopiering. Til forskjell fra tidligere kommersielle celluloseacetatmembraner som synes å være helt tette og uten hulrom, er det blitt hevdet at membranen fremstilt ved støpemetoden ifølge Loeb og medarbeidere har et hulromholdig område og et eget tett område. Det porøse område strekker seg som regel fra den overflate som befant seg nær støpeoverflaten under fremstillingen og gjennom ca. 90-99%

av membranens samlede tykkelse. Det gjenværende "tette" område strekker seg til den motsatte overflate. Da med andre ord membranene ikke har i det vesentlige den samme tetthet gjennom hele deres tykkelse, betegnes de som "anisotropiske", dvs. at de oppviser tydelige forskjeller i hulromvolum innen forskjellige områder gjennom membranens tykkelse.

Andre forskere har overført denne anisotropiske struktur til polymere, hule fibre, se f.eks. US patentskrift nr. 3674628, nr. 3724672, nr. 3884754 og nr. 4055696.

Disse anisotropiske, polymere, hule fibre er blitt anvendt som bærermaterialer for separeringsmembraner eller som separeringsmembran som sådan. Selv om disse polymere, hule fibre er blitt anvendt for avsaltingsmetoder og kan gi utmerkede separeringsegenskaper, har de dessverre ofte begrenset brukbarhet og/eller deres ønskede egenskaper forringes på grunn av de omgivelser som de anvendes i. Således kan en rekke forskjellige kjemikalier og dessuten uønskede kjemiske forurensninger i væske- og gassstrømmer forårsake uønskede reaksjoner med polymermaterialet. På lignende måte vil høyere temperaturer og trykk ofte være uforenelige med opprettholdelsen av de ønskede egenskaper for slike polymerfibre. Dessuten har disse hule polymerfibre ikke tilnærmet den samme selektivitet som barrierene av edelmetall.

Porøse, hule glassfibre er blitt foreslått som bærermaterialer for gjennomtrengbare membraner og dessuten som selve separeringsmembranen, se f.eks. US patentskrifter nr. 3246764 og nr. 3498909. Slike hule glassfibre synes å ha en isotropisk veggstruktur med innvendig tomromsvolum.

Selv om en rekke forskjellige metoder er blitt foreslått for fremstilling av uorganiske fibre, se f.eks. US patentskrifter nr. 3321285, nr. 3311689, nr. 3385915, nr. 3529044, nr. 3565749, nr. 3652749, nr. 3671228, nr. 3709706, nr. 3795524, nr. 3846527, nr. 3953561, nr. 4023989, nr. 4060355 og nr. 4066450, synes det som om det ikke vært fremsatt noe forslag angående de uorganiske, anisotropiske, hule fibre ifølge oppfinnelsen.

Ved beskrivelsen av den foreliggende oppfinnelse er de nedenstående definisjoner anvendt.

Med betegnelsen "hul fiber" som anvendt heri er ment en fiber

(eller et monofilament) som har en lengde som er meget stor sammenlignet med fiberens diameter og som har en aksialt anordnet kontinuerlig kanal som er fri for det materiale som utgjør fiberen (mer vanlig betegnet som "boringen"). Slike fibre kan fremstilles med praktisk talt en hvilken som helst ønsket lengde for den beregnede anvendelse.

Uttrykket "innvendig tomromsvolum" er ment å betegne rom i fiberveggen som er fri for det materiale som utgjør fiberen.

Et område i fiberveggen sies å være et "kompakt lag" når det er forholdsvis tett (med vesentlig mindre og ofte praktisk talt intet innvendig tomromsvolum) og er lokalisert i et barriere-lignende forhold overfor en strøm av fluidum gjennom veggen. Det kan være porøst eller i det vesentlige uporøst. Betegnelsen "porøs" angir den egenskap ved et kompakt lag som selv om det ellers kontinuerlig kan være forholdsvis tett, har meget små, ofte buktede, kanaler som gjør det mulig for fluidum å passere gjennom det kompakte lag på annen måte enn ved diffusjon.

Betegnelsen "hud" angir et kompakt lag som befinner seg på en innvendig og/eller utvendig overflate av fiberen.

Uttrykket "utvendig omkretssone" angir fiberveggens utvendige område med en tykkelse som er fra $1/4$ til $1/2$ av den avstand som skiller fiberens utvendige overflate fra dens innvendige overflate, idet det vil forstås at dette utvendige fiberområde eventuelt kan være dekket med en hud.

Betegnelsen "innvendig omkretssone" angir det innvendige område av fiberveggen som omgir boringen og som har en tykkelse som er fra $1/4$ til $1/2$ av avstanden som skiller fiberens innvendige overflate fra dens utvendige overflate, idet det vil forstås at dette område som omgir boringen, kan være skilt fra boringen ved hjelp av en hud.

Uttrykket "i det vesentlige uorganiske materialer" angir et sintrerbart, uorganisk materiale som er i det vesentlige fritt for organisk, polymert materiale.

Betegnelsen "monolittisk" angir at fibermaterialet har den samme sammensetning gjennom hele fiberens struktur, idet fiberen bevarer sin fysikalske form på grunn av bindingen mellom de sintrede partikler.

Uttrykket "radialt, anisotropisk, innvendig tomromsvolum" angir at tomromsvolumet i fiberveggen varierer i en retning som er perpendikulær i forhold til fiberens akse.

Det tilveiebringes ved oppfinnelsen i det vesentlige uorganiske, monolittiske, hule fibre med en radialt anisotropisk veggstruktur med innvendig tomromsvolum. Foretrukne utførelsesformer av slike fibre er slike som er forsynt med et porøst eller i det vesentlige uporøst kompakt lag. Slike fibre som omfatter metall og har et i det vesentlige uporøst, kompakt lag, er spesielt foretrukne.

Det tilveiebringes ved oppfinnelsen også en fremgangsmåte ved fremstilling av slike fibre, omfattende (a) fremstilling av en oppløsning av en organisk, fiberdannende polymer som i jevnt dispergert tilstand inneholder et sintrerbart, uorganisk materiale, (b) ekstrudering av den uorganisk materialholdige polymeroppløsning gjennom en hul fiberspinndyse, (c) fremstilling av en polymer, hul forløperfiber som inneholder det uorganiske materiale og som har en radialt anisotropisk veggstruktur med innvendig tomromsvolum, (d) behandling av den polymere, hule forløperfiber for å fjerne den organiske polymer, og (e) sintring av det erholdte uorganiske materiale, under den forutsetning at trinnene (d) og (e) utføres under slike betingelser at det i den hule fiber opprettholdes en radialt anisotropisk veggstruktur med innvendig tomromsvolum.

Ifølge en foretrukken utførelsesform av den foreliggende fremgangsmåte oxyderes eller reduseres det uorganiske materiale til et sintrerbart, uorganisk materiale under eller før sintringen. Den fremstilte i det vesentlige uorganiske, hule fiber vil ha en veggstruktur som i det vesentlige overensstemmer med veggstrukturen for den polymere, hule forløperfiber, men i redusert målestokk på grunn av krympning.

Det tilveiebringes ved oppfinnelsen også forbedrede fremgangsmåter og apparater for anvendelse av slike fibre. Således er metallfibre med et i det vesentlige uporøst, kompakt lag spesielt nyttige for å forbedre fremgangsmåter og apparater som omfatter gassdiffusjon. Dette er spesielt fordelaktig både for fremstilling av hydrogen i i det vesentlige ren form og for på økonomisk måte å forskyve likevektsreaksjoner som omfatter hydrogen. I

atter andre prosesser og apparater kan fibre ifølge oppfinnelsen, både med eller uten kompakte lag, med fordel anvendes som bærer-materialer for uorganiske membraner og/eller polymermembraner. De hule fibre ifølge oppfinnelsen er også nyttige for å forbedre fremgangsmåter og apparater for brenselceller og for anvendelse i andre katalyserte reaksjoner.

Oppfinnelsen vil bli nærmere beskrevet under henvisning til tegningene, hvorav

Fig. 1 viser et mikrofotografi av et tverrsnitt gjennom en polymer, hul forløperfiber som inneholder en blanding av 50 vekt% nikkeloxyd og 50 vekt% jernoxyd som metallkomponenten og som har radialt anisotropisk veggstruktur med innvendig tomromsvolum.

Fig. 2 - 4 viser mikrofotografier av tverrsnitt (eller av deler av et tverrsnitt) gjennom hule fibre med en radialt anisotropisk veggstruktur med innvendig tomromsvolum og som har et kompakt lag ved fiberens utvendige overflate (Fig. 2), ved fiberens innvendige overflate (Fig. 3) og i veggstrukturen (Fig. 4).

Fig. 5 viser enden av et lite knippe av metallfibre ifølge oppfinnelsen, forseglet til hverandre i en hylse (forstørrelse 50).

Fig. 6 viser et mikrofotografi av den utvendige overflate til en hul fiber ifølge oppfinnelsen, med en hud som er jevnt porøs.

Fig. 7 viser skjematisk et apparat for diffusjon av hydrogen og som inneholder hule fibre ifølge oppfinnelsen.

Fig. 8 viser skjematisk en hul fiber ifølge oppfinnelsen og et sølvrør anordnet for å anvendes som elektrodeelementene i en brenselcelle.

Fig. 9 viser skjematisk og avdekket en brenselcelle som inneholder elektrodeelementene vist på Fig. 8.

De i det vesentlige uorganiske, monolittiske, hule fibre ifølge oppfinnelsen har en radialt anisotropisk veggstruktur med innvendig tomromsvolum. De har særpregede egenskaper som er karakterisert ved store overflatearealer (både i veggstrukturen og ved den innvendige og den utvendige overflate), ved en lett tilgang til disse overflatearealer og ved evnen til å motstå høye temperaturer og trykk og vanskelige kjemiske omgivelser. Fibrene ifølge oppfinnelsen representerer et vesentlig bidrag for eksperter innen et stort antall tekniske områder, f.eks. innen området

separering av fluida ved hjelp av en membran (både som bærer-materialer for separeringsmembraner og som selve membranen) og for brenselceller etc. Disse hule fibre kan fremstilles relativt rimelig med sterkt varierende fysikalsk form og under utnyttelse av en rekke forskjellige typer av uorganiske materialer. Det har dessuten ifølge oppfinnelsen vist seg at store mengder av disse fibre kan fremstilles til en lav pris med bare nominelle tap på grunn av sprekkdannelser og uperfektheter.

Fibrene ifølge oppfinnelsen omfatter i det vesentlige uorganiske materialer som er sintret til hule fibre med den ønskede veggstruktur. De sintrerbare, uorganiske materialer utgjør en meget stor gruppe av materialer. De foretrukne sintrerbare, uorganiske materialer er metaller. Spesielt foretrukne er metaller som muliggjør diffusjon av hydrogen, som edelmetallene eller nikkel etc. eller legeringer derav. Jern og legeringer derav er spesielt anvendbare. Nikkel og legeringer derav, dvs. med jern, er de mest foretrukne metaller. De sintrerbare, uorganiske materialer kan være keramiske materialer, som aluminiumoxyd eller β -aluminiumoxyd etc. De sintrerbare, uorganiske materialer kan også være kermeter eller metkers, som jernmetall/aluminiumoxyd eller nikkelmetall/titancarbid etc.

Disse fibre har en radiaalt anisotropisk veggstruktur med innvendig tomromsvolum. Hvor et område av fiberveggen kan ha et forholdsvis stort tomromsvolum, f.eks. i den innvendige omkretssone, kan med andre ord et annet område av fiberen ha et vesentlig mindre tomromsvolum, f.eks. i den utvendige omkretssone. Disse fibre er forskjellige fra tidligere kjente tilsynelatende isotropisk porøse, uorganiske, hule fibre (dvs. glassfibre) som har i det vesentlige det samme tomromsvolum i alle områder i fiberveggen, og rørene av edelmetall som har isotropiske, tette eller kompakte veggstrukturer. Det særpregede innvendige tomromsvolum i de foreliggende fibres veggstruktur langs en hvilken som helst spesiell radius (perpendikulær i forhold til fiberaksen) ut fra den hule fibers sentrum kan være i det vesentlige jevnt. Når slike fibre har konsentriske borer, vil med andre ord det innvendige tomromsvolum i alminnelighet være i det vesentlige det samme på alle punkter i veggen langs en

hvilken som helst sylindrisk ring konsentrisk rundt fiberens akse.

Oppfinnelsen angår også fibre med en annen form en sirkelform. Fibrene kan således ha en kvadratisk eller hexagonal form eller de kan være stjerneformede eller avlange eller forsynt med finner etc. Slike former kan påvirkes av konstruksjonen for den anvendte spinndyse og av betingelsene under ekstruderingen og formingen av fiberen.

Det samlede innvendige tomromsvolum (hermed ment det volum som er omsluttet av fiberens nominelle innvendige og utvendige overflater) kan i alminnelighet variere fra 15 til 95%. Et foretrukket område for de innvendige tomromsvolum er 45-90%. Fibre med et innvendig tomromsvolum i den ytre omkretssone av 10-35% og med et innvendig tomromsvolum i den innvendige omkretssone av 75-95% er spesielt foretrukne.

Som nevnt ovenfor har disse fibre store overflateareal. På grunn av deres forholdsvis lille utvendige diameter vil f.eks. diffusjonsoverflatearealet pr. volumenhet være meget stort.

Disse fibre har også spesielt store og nyttige overflatearealer i veggstrukturen. Da det er fullt mulig at det uorganiske materiale kan ha en dobbelt-funksjon både som bærermateriale for fiberen og/eller for fiberens funksjonelle struktur og som et katalytisk materiale som vil katalysere reaksjoner som finner sted nær fiberoverflatene, kan disse tilgjengelige overflatearealer i fiberveggen by på meget betydelige fordeler.

Fibrene har i alminnelighet en utvendig diameter av opp til 2000 μm . Oppfinnelsen angår imidlertid også fibre med større utvendige diameter, som 3000 eller 4000 μm og opp til 6000 μm . Slike større fibre kan måtte ha tykkere vegger og vil gi et mindre aktivt diffusjonsoverflateareal pr. volumenhet eller det kan hende at de bare kan anvendes på bekostning av de mulige arbeidsbetingelser. Mer foretrukne fibre har en utvendig diameter av 50-700 μm , helst 100-550 μm . Veggtykkelsen er avhengig av den ønskede størrelse for boringen for å unngå et for stort trykkfall. Fibrene har ofte veggtykkelser av 20-300 μm . Fibre med en veggtykkelse av 50-200 μm er mer spesielt foretrukne. Fibrene har i alminnelighet et forhold mellom veggtykkelse og utvendig diameter av 0,5-0,03, spesielt 0,5-0,1.

Det vil forstås at veggstrukturene for fibrene ifølge oppfinnelsen ikke er de samme som veggstrukturene for de rør av edelmetall som er blitt anvendt i kjente prosesser for diffusjon av hydrogen, på grunn av de særpregede tomromsvolumegenskaper. Det er derfor ikke riktig å foreta en direkte sammenligning mellom veggtykkelsene for slike rør av edelmetall og veggtykkelsene for de hule fibre ifølge oppfinnelsen. Da veggene for slike rør er i det vesentlige tette eller kompakte med i det vesentlige bare et lite eller intet innvendig tomromsvolum, vil de heller kunne sammenlignes med det i det vesentlige uporøse, kompakte lag til fibrene ifølge oppfinnelsen og som i virkeligheten representerer den del av veggtykkelsen som i virkeligheten tar del ved diffusjonen.

Fibrene ifølge oppfinnelsen kan ha et kompakt lag som kan være porøst eller i det vesentlige uporøst. Det kompakte lags tykkelse er under 50%, fortrinnsvis under 30%, og helst under 15% av veggtykkelsen. Når henvisning gjøres til det i det vesentlige uporøse, kompakte lag, kan det kompakte lags tykkelse med fordel uttrykkes som den "effektive tykkelse". Denne tykkelse er den tykkelse som kan beregnes ut fra den virkelige gassmengde som diffunderer gjennom det i det vesentlige uporøse, kompakte lag og fiberveggen, og den iboende gjennomtrengbarhet for materialet i fiberen. For denne bestemmelse kan fiberen undersøkes med en annen gass for å forsikre seg om at et i det vesentlige uporøst, kompakt lag er tilstede. For porøse, kompakte lag kan tykkelsen anslås f.eks. ved anvendelse av et scanderende elektronmikroskop. For fibre med en utvendig diameter av opp til ca. 1000 μm vil det kompakte lags tykkelse i alminnelighet være 2-80 μm , f.eks. 4-60 μm , og mer hyppig 10-50 μm .

Fibre med kompakte lag er spesielt anvendbare ved separering av gasser hvor det f.eks. for visse metaller er ønsket at bare hydrogen skal diffundere gjennom det i det vesentlige uporøse, kompakte lag. Det kompakte lag kan være en hud på fiberens utvendige eller innvendige overflate eller det kan ligge i fiberveggen. En mer foretrukken utførelsesform av den foreliggende oppfinnelse er en hul fiber med en hud (som definert heri) på en ytre omkretssone eller på en innvendig omkretssone (som definert heri) eller på begge. Sonen eller sonene omfatter et nettverk av innbyrdes forbundne innvendige hulrom som tiltagende blir større eller mindre

i radial retning ved overgang fra den ene sone til den annen.

Spesielt viktige fibre ifølge oppfinnelsen er slike fibre som har forholdsvis tynne, kompakte lag, som en hud, på den utvendige fiberoverflate. Slike fibre er meget nyttige for separering av fluida i membranprosesser, f.eks. i prosesser med diffusjon av hydrogen. Disse fibre kan virke som bærermateriale (dersom huden er porøs) eller som membraner som sådanne (dersom huden er i det vesentlige uporøs). De kan oppvise en tilstrekkelig styrke ved høye temperaturer og/eller trykk. Eksempler på fibre med et tynt, kompakt lag er metallfibre, f.eks. nikkellegeringsfibre, med en porøs eller i det vesentlige uporøs hud på deres ytre overflate og som har en tykkelse av 2-40 μm , en veggtykkelse av 75-125 μm og en utvendig diameter av 250-700 μm .

Det er velkjent at etterhvert som den ytre diameter for en rørformig gjenstand avtar, vil den styrke som en viss veggtykkelse gir, øke. Da fibre tilveiebringes ifølge oppfinnelsen med forholdsvis små utvendige diametre, vil veggtykkelsen nødvendigvis være mindre for oppnåelse av en tilstrekkelig styrke. Dette byr på meget betydelige fordeler for en rekke anvendelser på grunn av det langt høyere aktive diffusjons- eller gjennomtrengbarhetsoverflateareal pr. volumenhet som er tilgjengelig, og på grunn av de forbedrede diffusjonshastigheter som kan oppnås med tynne vegger og meget tynne huder. Da slike tynne vegger og meget tynne huder nu er et brukbart alternativ, er det mulig å anvende uorganiske materialer, dvs. nikkel og legeringer derav, som tidligere ikke er blitt betraktet som praktiske på grunn av at de har en lav innvendig gjennomtrengbarhet. Dette byr på rimeligere omkostninger, forbedret styrke og et materiale som i alminnelighet bedre vil tilveiebringe betingelser for diffusjon av hydrogen. Disse fordeler oppnås uten at dette går ut over eller bare i liten grad går ut over arbeidstemperaturene og -trykkene.

Spesielt foretrukne utførelsesformer av hule fibre ifølge oppfinnelsen er vist på Fig. 2, 3 og 4. Fig. 2 viser et mikrofotografi av et tverrsnitt gjennom en hul nikkelfiber med en radialet anisotropisk veggstruktur med hulromsvolum og med en hud på sin ytre overflate. Fiberveggstrukturen har et innvendig hulromsvolum som øker fra den ytre til den indre omkretssone og fører til en meget åpen veggstruktur ved den indre omkretssone umiddelbart

nær boringen. Fig. 3 viser et mikrofotografi av en del av et tverrsnitt gjennom en hul fiber av en nikkel-jernlegering (vektforhold 50:50) med en hud på den indre overflate. Fiberen ifølge Fig. 3 har et innvendig hulromsvolum som er minst i den innvendige omkretssone og som er størst i den ytre omkretssone, og fiberen har en meget åpen veggstruktur umiddelbart nær sin ytre overflate. Fig. 4 viser et mikrofotografi av et tverrsnitt gjennom en hul nikkelfiber med et kompakt lag i fiberveggen, og fiberen har en meget åpen veggstruktur både ved sin indre og ytre overflate.

Det er et meget viktig bidrag ved den foreliggende oppfinnelse at det ved hjelp av denne er mulig å tilveiebringe uorganiske, hule fibre med varierende størrelse og form. Fiberstørrelsen kan påvirkes ved hjelp av et slikt enkelt middel som å forandre spinn-dysene, som velkjent innen den syntetiske fiberfremstillingsindustri. Ved å variere ekstruderings- og fiberdannelsesbetingelsene kan veggstrukturen varieres innen et vidt område under oppnåelse av den ønskede veggstruktur og -tykkelse. Tykkelsen og lokaliseringen av et kompakt lag kan også oppnås efter ønske ved hjelp av midler som er nærmere beskrevet nedenfor. Disse typiske egenskaper gjør fagmannen istand til å produsere fibre som er skreddersydde for det beregnede anvendelsesområde.

Disse særtrekk oppnås ved hjelp av den foreliggende fremgangsmåte som er nærmere beskrevet nedenfor.

Fremstilling av fiberen

Fremstilling av en polymeroppløsning som inneholder uorganisk materiale.

En blanding som omfatter et uorganisk materiale i jevnt dispergert tilstand i en polymeroppløsning, fremstilles. Polymeroppløsningen omfatter en fiberdannende, organisk polymer som er oppløst i et egnet oppløsningsmiddel. Konsentrasjonen av den organiske polymer i oppløsningen er i alminnelighet tilstrekkelig til at, når oppløsningen inneholder det uorganiske materiale, den hule forløperpolymerfiber vil dannes med en radialt anisotropisk veggstruktur med innvendig hulromsvolum ved hjelp av tørr- og/eller våtspinnemetoder. Polymerkonsentrasjonen kan variere innen et vidt område og er avhengig av de egenskaper som det er ønsket at den ferdige hule fiber skal ha. Den høyeste konsentrasjon er

selvfølgelig begrenset til den konsentrasjon hvor polymeroppløsningen som inneholder det uorganiske materiale, ikke kan ekstruderes gjennom en spinndyse. Den nedre grense er i overensstemmelse hermed den konsentrasjon hvor den hule forløperpolymerfiber ikke inneholder tilstrekkelig med polymer til at den vil beholde sin veggstruktur. Polymerkonsentrasjonene vil i alminnelighet være 5-35 vekt% av polymeroppløsningen. Spesielt foretrukne polymerkonsentrasjoner er 10-30 vekt%, helst 15-30 vekt%, basert på polymeroppløsningen.

Arten av den organiske polymer som anvendes for fremstillingen av den hule forløperpolymerfiber ifølge oppfinnelsen, er ikke av avgjørende betydning. Således kan f.eks. polyacrylnitril, polymerer av acrylnitril med én eller flere andre monomerer som kan polymeriseres med dette, som vinylacetat, methylmethacrylat, urethaner eller vinylklorid, anvendes. Både addisjons- og kondensasjonspolymerer som kan støpes, ekstruderes eller på annen måte bearbeides for å oppnå hule fibre ved tørr- eller våtspinningsmetoder, er omfattet. Typiske polymerer som er egnede for anvendelse ved utførelsen av den foreliggende fremgangsmåte, kan være substituerte eller usubstituerte polymerer og kan være valgt blant polysulfoner, polystyrenener omfattende styren-holdige copolymerer som acrylnitril-styrenkopolymerer, styren-butadienkopolymerer og styren-vinylbenzylhalogenid-copolymerer, polycarbonater, cellulosepolymerer som celluloseacetat-butytrat, cellulosepropionat, ethylcellulose, methylcellulose eller nitrocellulose, polyamider og polyimider omfattende arylpolyamider og arylpolyimider, polyethere, polyarylenoxyder som polyfenylenoxyd og polyxylylenoxyd, polyesteramididiisocyanat, polyurethaner, polyestere omfattende polyarylater som polyethylen-terefthalat, polyalkylmethacrylater, polyalkylacrylater eller polyfenylentereftthalat, polysulfider, polymerer fra monomerer med α -olefinisk umettethet andre enn de ovennevnte, som polyetylen, polypropylen, polybuten-1, poly-4-methylpenten-1, polyvinylterfthalat, polyvinylklorid, polyvinylfluorid, polyvinylidenklorid, polyvinylidenfluorid, polyvinylalkohol, polyvinylestere som polyvinylacetat og polyvinylpropionat, polyvinylpyridiner, polyvinylpyrrolidoner, polyvinylethere, polyvinylketoner, polyvinylaldehyder som polyvinylformal og polyvinylbutyral, polyvinylaminer, polyvinylfosfater, polyvinylsulfater, polyallyler, polybenzobenzimidazol, polyhydrazider, polyoxadiazoler, polytriazoler, polybenzimidazol.

zol, polycarbodiimider eller polyfosfaziner etc., og copolymerer omfattende blokk-kopolymerer som inneholder gjentatt forekommende enheter av de ovennevnte, som terpolymerer av acrylnitril-vinylbromid-natriumsalt av p-sulfofenylmethallylethere, og podningspolymerer og blandingspolymerer som inneholder hvilke som helst av de ovennevnte materialer. Typiske substituenten for substituerte polymerer omfatter halogener som fluor, klor eller brom, hydroxylgrupper, lavere alkylgrupper, lavere alkoxygrupper, monocycliske arylgrupper eller lavere acylgrupper etc.

Da den organiske polymer dessuten skal behandles for å fjerne denne i påfølgende trinn av prosessen, bør den kunne utsettes for denne behandling. En mer foretrukken polymer vil således være en som lett spaltes og/eller reagerer, men ikke med for stor hastighet for at den skal kunne fjernes. Dessuten bør slike polymerer ikke danne reaksjonsprodukter som uheldig vil innvirke på de uorganiske materialer eller innvirke på de påfølgende trinn av prosessen.

Det er klart at de rimeligste og lettest tilgjengelige polymerer er foretrukne. Polymerer og kopolymerer av acrylnitril med én eller flere monomerer som polymeriseres med dette, er spesielt anvendbare for utførelsen av den foreliggende fremgangsmåte.

Oppløsningsmidlene som anvendes ved fremstillingen av polymeroppløsningen, kan være hvilke som helst av de oppløsningsmidler som er velkjente for fagmannen. Således er f.eks. slike oppløsningsmidler som dimethylacetamid, dimethylformamid eller dimethylsulfoxy etc. spesielt anvendbare sammen med slike polymerer av acrylnitril. Det valgte oppløsningsmiddel bør selvfølgelig være et godt oppløsningsmiddel for den organiske polymer og bør kunne anvendes for de tørr- eller våtspinnemetoder som skal utføres i de påfølgende trinn av prosessen.

Polymeroppløsningen som inneholder et uorganisk materiale, kan fremstilles ved å dispergere det uorganiske materiale i oppløsningsmidlet, fulgt av tilsetning og oppløsning av polymeren i oppløsningsmidlet. Et hvilket som helst annet egnet middel for fremstilling av polymeroppløsningen som inneholder et uorganisk materiale, er aksepterbart, f.eks. ved samtidig å blande polymer, uorganisk materiale og oppløsningsmiddel eller ved å blande polymeren og oppløsningsmidlet, fulgt av tilsetning og dispergering

av det uorganiske materiale etc. Det foretrekkes å dispergere det uorganiske materiale i oppløsningsmidlet før polymeren tilsettes.

Omgivelsestemperaturen eller noe høyere temperaturer er som regel fullt tilstrekkelige for fremstillingen av polymeroppløsningen som inneholder et uorganisk materiale. Avhengig av polymeren, oppløsningsmidlet og/eller det uorganiske materiale som anvendes, kan høyere eller lavere temperaturer gjøre fremstillingen lettere, men dette betraktes ikke som av avgjørende betydning.

Mengden av det uorganiske materiale står i et omvendt forhold til de samme generelle betraktninger som er fremsatt ovenfor angående polymerkonsentrasjonen i polymeroppløsningen. Den høyeste mengde er begrenset til den mengde hvor forløperfiberstrukturen ikke kan opprettholdes fordi en tilstrekkelig polymermengde ikke er tilstede. Den minste mengde er den hvor de uorganiske materialpartikler er så sterkt dispergert at de ikke vil smelte sammen eller bindes sammen i tilstrekkelig grad under sintringen. Normale vektforhold av uorganisk materiale til polymer vil variere fra 3,5 til 15. Foretrukne forhold mellom uorganisk materiale og polymer er fra 4-12, helst fra 4,5 til 10.

Det uorganiske materiale må være jevnt dispergert som f.eks. små partikler i polymeroppløsningen. En tilstrekkelig blanding må utføres for å oppnå en slik jevn dispersjon. Selv om en viss mengde av uorganisk materiale kan bli oppløst, og dette kan være av hjelp for å oppnå en jevn dispersjon, er dette ikke av kritisk betydning for å oppnå formålene ved oppfinnelsen.

Det uorganiske materiale som innarbeides i polymeroppløsningen, er et sintrerbart, uorganisk materiale (denne betegnelse omfatter materialer hvorfra et sintrerbart materiale kan fremstilles). Slike materialer utgjør en usedvanlig stor gruppe av materialer som enten er egnede som sådanne eller som kan omdannes til det ønskede sintrerbare, uorganiske materiale. Dersom f.eks. den ønskede fiber skal inneholde et metall, som nikkel eller en legering derav, kan metallet, oxydet derav eller andre forbindelser som kan omdannes til slike metaller, anvendes.

Selv om den foreliggende fremgangsmåte er spesielt nyttig for fremstilling av hule fibre av metaller, som ved reduksjon av

metalloxyder til elementært metall og sintring av metallet, kan den anvendes for fremstilling av hule fibre av hvilke som helst uorganiske materialer som kan sintres (eller som kan omdannes til sintrerbart materiale). Slike uorganiske materialer er omtalt ovenfor. For nærmere å belyse oppfinnelsen vil den påfølgende detaljerte beskrivelse være begrenset til metallforbindelser som kan reduseres til metaller som er sintrerbare.

Da reduksjonstemperaturen selvfølgelig må være under smelte- og fordampningspunktet for de forbindelser som reduseres og for det elementære metall som dannes, kan de metallforbindelser som fordamper eller sublimerer for sterkt ved temperaturer under den ved hvilken de vil reagere med hydrogen eller carbon og hvor metallkomponenten har en slik lav fordampningstemperatur eller sublimeringstemperatur (f.eks. K, Na eller Li etc.), ikke anvendes med tilfredsstillende resultat for utførelsen av den foreliggende fremgangsmåte uten at spesielle forholdsregler tas. (Selv om bruk av hydrogen for å tilveiebringe omgivelsen for reduksjon av metallforbindelsespriklene til elementært metall er en foretrukken utførelsesform av den foreliggende oppfinnelse, kan andre reduserende materialer anvendes. Således kan f.eks. metallforbindelsene og spesielt nikkel- og jernoxyder reduseres ved helt eller delvis å erstatte den reduserende omgivelse av hydrogen med carbonmonoxyd. Polymerbestanddelene og spor av oppløsningsmiddel vil selvfølgelig også bidra til en slik reduserende omgivelse).

Dessuten er selve metallforbindelsen begrenset til slike materialer hvori reaksjonsproduktene, andre enn det elementære metall, vil forlate reaksjonssonen før eller under sintringen av den hule fiber.

De mest betydningsfulle metallforbindelser er selvfølgelig oxydene da disse forbindelser er tilgjengelige i de største mengder og i virkeligheten utgjør den tilstand hvori metallene mest vanlig forekommer som biprodukter ved fremstilling og i naturlige malmkonsentrater. Andre forbindelser som kan anvendes, omfatter metallhalogenider, -hydroxyder, -carbonater, -oxalater eller -acetater etc.

Partikkelstørrelsen er en viktig faktor for å kunne fremstille de ønskede hule fibre uavhengig av det anvendte uorganiske materiale. Små partikler som anvendes for dispersjon i polymeroppløsningen,

har som regel en størrelse som varierer fra under 15 μm , fortrinnsvis 10 μm , og helst 5 μm eller derunder. I alminnelighet vil blandinger av slike partikler ha en størrelsesfordeling som varierer fra den ene ende av skalaen til den annen. De mindre partikkelstørrelser er selvfølgelig foretrukne for å oppnå en mer jevn dispersjon. For å erholde metallfibre med ønskede egenskaper kan det være nødvendig å anvende meget små partikler, dvs. med en størrelse av 1 μm eller derunder. Dette kan gjøre det nødvendig å nedmale partiklene og/eller sortere disse for å oppnå de ønskede størrelser.

Ved anvendelsen av reduksjons- og sintringsmetodene for kompakterte metallforbindelser som kan reduseres med hydrogen, som metalloxyder eller -carbider etc., har andre forskere funnet at de erholdte sintrede gjenstander har mikroskopiske sprekker og riss og i alminnelighet en dårlig overflate. Dette ble antatt å skyldes "utgassing" av fordampede eller sublimerte elementer fra reaksjonen eller kompakteringshjelpemidlene. Sprekkene og rissene ble ikke helbredet under det påfølgende sintringstrinn, og den dårlige overflatetilstand ble beholdt. Dette "utgassings"-problem iakttas ikke ved den foreliggende fremgangsmåte.

En partikkel med generelt mindre diameter vil forventes å intensivere "utgassings"-sprekkdannelse og overflateproblemer da de mindre partikler befinner seg nærmere hverandre og etterlater mindre plass for unnslippelse av de utviklede reaksjonsprodukter, dvs. gasser. Det har imidlertid vist seg at når de mindre partikler anvendes, kan et mer sprekkefritt, i det vesentlige uporøst, kompakt lag fremstilles. Porøse egenskaper er for alle hensikter og formål i det vesentlige fraværende når fremgangsmåten anvendes for fremstilling av en hud på den hule fiberoverflate under anvendelse av partikler med en størrelse på under 1 μm .

En ytterligere vanskelighet ved anvendelse av meget findelte metallpartikler er forbundet med tilbøyeligheten for en rekke metaller til å oxyderes når de i form av små partikler utsettes for luft. Således vil f.eks. findelte jernpartikler (med en størrelse av 40 μm eller derunder) være tilbøyelige til å reagere eksotermt når de utsettes for luft, under dannelse av jernoxydpartikler. Det er således vanskelig å håndtere slike materialer, mens oxydpartiklene uten vanskelighet kan skipes og lett håndteres

uten å måtte benytte lufttette, beskyttende omhyllinger eller uten at det er nødvendig å ta spesielle forholdsregler for å unngå spontane reaksjoner. Den foreliggende fremgangsmåte er spesielt egnet for anvendelse av oxyder da oxydpartikler ofte er biprodukter fra metallbehandling og derfor er lett tilgjengelige til en lav pris. Således er f.eks. jernoxydpartikler erholdt som biprodukt ved beising med saltsyre lett tilgjengelige. Andre kilder for jernoxydpartikler omfatter støv fra basiske oxygenkonvertere, rust, glødeskall og jernmalm av høy kvalitet. Nikkeloxyd er tilgjengelig til nominelle priser.

Metallforbindelsespertikler med en hvilken som helst generell form (dvs. kuleformige, avlange, nåleformige eller stangformige etc.) kan anvendes ifølge oppfinnelsen. Metalloxydpartikler erholdt ved forstøvningstørking av en oppløst metallforbindelse kan gi meget gode hule fibre.

Det er vanskelig å utføre en nøyaktig bestemmelse av størrelsen for små partikler, spesielt dersom partiklene omfatter partikler med en diameter av under $10\text{ }\mu\text{m}$ (eller den minste dimensjon). Slike bestemmelser er ekstra vanskelige dersom partiklene har en ujevn form. Således er f.eks. en rekke av partiklene tilbøyelige til å ha en forholdsvis lang form slik at det er vanskelig å bestemme partikkelens minste dimensjon. Lange partikler vil ikke passere gjennom en sikt med en siktduk som er beregnet for opptak av forholdsvis symmetrisk formede partikler i ekvivalent mengde. Som et resultat av dette vil målinger av partikkelstørrelse og partikkelstørrelsesfordeling variere sterkt for et gitt materiale i avhengighet av de kjente metoder og prosesser for å foreta slike bestemmelser.

En forholdsvis nøyaktig bestemmelse av partikler med liten størrelse kan gjøres ved å benytte Coulter-tellingsmetoden. Ved denne metode suspenderes partiklene i en elektrisk ledende væske og bringes til å strøme gjennom en liten åpning. En elektrisk strøm bringes til å strøme gjennom åpningen ved hjelp av to neddykkede elektroder, en på hver side av åpningen. Etterhvert som partiklene strømmer gjennom åpningen, måles forandringen i elektrisk motstand mellom elektrodene for å bestemme partikkelstørrelsen. Denne målemetode er således hovedsakelig basert på partikkelmassen og påvirkes ikke av partikkelformen.

Når metallforbindelser anvendes for utførelsen av den fore-

liggende fremgangsmåte, utnyttetes metallens "aktive" tilstand etter reduksjonen av metallforbindelsespriklene og før sintringen. Metallpartikler er tilbøyelige til å få et tynt oxydbelegg eller en tynn oxydfilm, og i virkeligheten må alle metallpulver med fin partikkelstørrelse få eller bli forsynt med en slik film for å hindre en hurtig oxydasjon eller for å bekjempe slike materialers pyrofore egenskaper. En slik film gjør partiklene "passive" slik at de kan håndteres i en vanlig atmosfære. En slik film er imidlertid vanskelig å redusere og hemmer sintringen. Når metallforbindelsespriklene reduseres til elementært metall ved den foreliggende fremgangsmåte og metallet sintres etter reduksjon uten å utsettes for en oxyderende omgivelse, fås hule fibre ifølge oppfinnelsen med utmerkede egenskaper.

Metalllegeringer kan anvendes som det uorganiske materiale for fibrene ifølge oppfinnelsen ganske enkelt ved å blande partikler av metallforbindelser, f.eks. metalloxyder, og ved å dispergere denne blanding i polymeroppløsningen. Slike legeringer kan gi forbedret styrke, diffusjonsegenskap og kjemisk motstanddyktighet. Eksempler på slike legeringer er de som dannes under anvendelse av nikkel- og jernoxyder.

En annen akseptierbar metode for fremstilling av hule metallfibre ved hjelp av den foreliggende fremgangsmåte er å innarbeide metallpartikler sammen med de partikkelformige metallforbindelser. Metallpartiklene blandes fortrinnsvis med metallforbindelsene før dispergeringen i polymeroppløsningen. Reduksjonen og sintringen kan utføres ved de vanlige temperaturer og i nærvær av de vanlige atmosfærer ved den foreliggende fremgangsmåte. Sintringstemperaturen kan være tilstrekkelig høy til å bevirke diffusjon av det elementære metall inn i det reduserte grunnmetall for å oppnå legering. Det kan derfor være nødvendig eller ønsket å anvende en noe høyere sintringstemperatur dersom det elementære metall har en lav diffusjonshastighet. Dersom sintringstemperaturen for det elementære metall (eller den temperatur ved hvilken diffusjon av det elementære metall inn i grunnmetallet vil finne sted) er høyere enn smeltepunktet for grunnmetallet, kan det hende at en legeringsdannelse ikke vil oppnås. I det sistnevnte tilfelle vil imidlertid det elementære metall eller oxydet derav kunne dispersjonsforsterke grunnmetallet.

En ytterligere anvendelse av metallpartikler er for å redusere krympingen av den sintrede fiber. Ved en hvilken som helst sintrings-prosess får metallgjenstanden krympede utvendige dimensjoner på grunn av fjernelsen av tomromsvolumet mellom partiklene når partiklene smelter sammen under dannelsen av en massiv masse. Når det uorganiske materiale omfatter metallforbindelser, som metalloxyder som først reduseres og derefter sintres ved den foreliggende fremgangsmåte, vil en slik krymping forsterkes på grunn av den kjensgjærning at de reduserte partikler er mindre enn metallforbindelsespartiklene og således skulle gi større tomromsvolum mellom partiklene. En slik krymping kan reduseres eller bringes til et minimum ved å tilsettes partikler av elementært metall til metallforbindelsespartiklene for innarbeidelse i polymeroppløsningene. Det kan således være ønsket å tilsette opp til 50 vekt% nikkelpartikler til nikkeloxydpartikler for å redusere krympingen av den erholdte hule fiber. Partikkelstørrelsen for partiklene av elementært metall er fortrinnsvis meget liten da slike dispergerte partikler hurtig og jevnt vil diffundere inn i et grunnmassemetall.

Ved dessuten sammen med metallforbindelsen å innføre en andel av dispergerte, ikke reduserbare (eller diffunderbare) materialer med regulert partikkelstørrelse er det mulig å oppnå en dispersjonsforsterket sintret fiber. Partiklene kan bestå av elementære metaller som vil sintre ved en høyere temperatur enn det sintrede materiale for fibrene.

Som nevnt ovenfor kan det sintrerbare, uorganiske materiale være et materiale som omfatter fibermaterialet uten kjemisk modifikasjon eller et materiale som er omdannet til en ønsket form på grunn av kjemisk modifikasjon. Som utførlig omtalt ovenfor er metallforbindelser, spesielt metalloxyder som kan reduseres til elementære metaller, typiske for de sistnevnte materialer. Dersom metallfibre er ønskede, må disse oxyder reduseres til elementært metall før eller under sintringen. Andre materialer som kan anvendes ifølge oppfinnelsen, er slike materialer som kan kreve oxydasjon eller både oxydasjon og reduksjon for å danne materialet som inngår i den hule sluttfiber. Selv om disse metoder ikke vil bli omtalt så detaljert som for metallforbindelser, er de materialer som kan oxyderes før sintring, som aluminium, også anvendbare ved utførelsen av den foreliggende fremgangsmåte. Andre uorganiske

materialer som kan fås ved samtidig oxydasjon og reduksjon, kan også anvendes ved utførelsen av den foreliggende fremgangsmåte. Som eksempler på disse metoder kan nevnes samtidig oxydasjon og reduksjon av aluminium eller titan og jernoxyd eller nikkeloxyd. De nedenstående materialer er typiske for de materialer som kan anvendes for dannelselse av sluttfibrene uten å modifiseres kjemisk (dvs. uten å reduseres og/eller oxyderes), dvs. metaller, keramiske materialer som aluminiumoxyd, β -aluminiumoxyd, glass, mullitt eller siliciumdiodyd etc.

Polymeroppløsningen som inneholder et uorganisk materiale, kan også inneholde andre tilsetninger for å virke som hjelpemidler i dette og påfølgende trinn av prosessen, spesielt f.eks. i ekstruderings- og fiberdannelsestrinnene. Fuktemidler som sorbitan-monopalmitat etc. er nyttige for å fukte det uorganiske materiale med oppløsningsmidlet i polymeroppløsningen. Mykningsmidler som N, N-dimethylauramid etc. er nyttige for at forløperpolymer-fiberen skal bli fleksibel.

Ekstrudering av polymeroppløsning inneholdende uorganisk materiale

Ved fremstilling av hule fibre ifølge oppfinnelsen kan en rekke forskjellige ekstruderingsbetingelser anvendes. Som omtalt ovenfor kan vektprosenten av polymer i oppløsningen variere sterkt, men den skal være tilstrekkelig til å gi en hul fiber ved ekstruderings- og fiberdannelsesbetingelsene. Dersom det uorganiske materiale, polymeren og/eller oppløsningsmidlet inneholder forurensninger, som vann eller partikkelformige forurensninger etc., bør mengden av forurensninger være tilstrekkelig lav til at ekstruderingen skal kunne utføres og/eller til at den ikke uheldig vil innvirke på efterfølgende trinn av fremgangsmåten eller på sluttfiberen. Om nødvendig kan forurensninger fjernes fra polymeroppløsningen ved filtrering. Selvfølgelig må filtreringen være egnet til å fjerne forurensende partikler samtidig som partiklene av uorganisk materiale kan passere. Ved en slik filtrering kan også partikler av uorganisk materiale fjernes som har en størrelse over den ønskede partikkelstørrelse. Nærværet av for store mengder gass i polymeroppløsningen som inneholder uorganisk materiale, kan føre til dannelselse av store hulrom og en uønsket dannelselse av porøsitet i den hule forløperpolymerfiber. Avgassingsmetoder er derfor også på sin plass. Slike avgassings- og/eller filtrerings-

metoder kan utføres straks etter eller under fremstillingen av polymeroppløsningen som inneholder et uorganisk materiale, eller de kan utføres straks før eller under ekstruderingsstrinnet.

Størrelsen for spinndysene for den hule fiber vil variere med den erholdte hule forløperpolymerfibers ønskede innvendige og utvendige diameter. Spinndysene kan også ha forskjellig form, dvs. hexagonal, avlang eller stjerneformig etc. Spinndysene har vanligvis sirkelform og kan ha en utvendig diameter av f.eks. 75-6000 μm med en utvendig diameter for senterpinnen av 50-5900 μm og med en injiseringskapillarkanal i senterpinnen. Diameteren av injiseringskapillarkanalene kan variere innen de grenser som settes av pinnen. Polymeroppløsningen som inneholder det uorganiske materiale, holdes ofte under en i det vesentlige inert atmosfære for å hindre forurensning og/eller koagulering av polymeren før ekstruderingen og for å unngå unødvendig brannrisiko på grunn av flyktige og antennbare oppløsningsmidler. En egnet atmosfære er tørt nitrogen.

Temperaturen forut for ekstruderingen av polymeroppløsningen som inneholder uorganisk materiale, kan variere innen et vidt område. Temperaturen er i alminnelighet tilstrekkelig høy til å hindre uønsket koagulering eller utfelling før ekstruderingen. Temperaturen kan i alminnelighet variere fra 15°C til 100°C, fortrinnsvis fra 20°C til 75°C.

Trykket for ekstruderingen ligger vanligvis innen de områder som anvendes innen fiberspinneteknikken. Trykket er avhengig av f.eks. de ønskede ekstruderingshastigheter, størrelsen for spinndyseåpningen og viskositeten for polymeroppløsningen som inneholder det uorganiske materiale. Det bør spesielt bemerkes at forholdsvis lave trykk kan anvendes ved utførelsen av den foreliggende fremgangsmåte. Dette står i motsetning til kompakteringsmetoder som ofte krever et trykk på flere hundrede atmosfærer for å oppnå kompakterte og sintrede gjenstander. De trykk som kan anvendes for den foreliggende fremgangsmåte varierer vanligvis fra 1 atmosfære og opp til 5 atmosfærer eller derover.

Fibrene kan selvfølgelig ekstruderes gjennom en rekke spinn-
dyser. Dette vil gjøre det mulig samtidig å fremstille flere fibre
f.eks. under anvendelse av det samme koaguleringsbad. Bruk av
en rekke spinn-
dyser kan også gjøre det mulig å tvinne forløper-
fibrene sammen mens de dannes eller etter at de er blitt dannet.
Dette gir en spesielt særpregget mulighet for fremstilling av fler-
fibertau som er spesielt egnede for å oppnå en god fluidumfordel-
ing mot de ytre diffusjonsoverflater av fiberveggen når de forenes
i knipper av flere fibre. Slike tvundne fibre er spesielt an-
vendbare for å oppnå ønskede pakkingsfaktorer når tauene anordnes
i form av et knippe, og de fører til en utmerket fordeling av
fluida i knippet. Dette står i motsetning til knipper av for-
holdsvis rette fibre som vanligvis ikke vil oppvise slike ønskede
fordelingsmønstre for fluida.

Fremstilling av den hule, foreløbige polymerfiber

Fiberdannende spinnemetoder er generelt kjent for fagmannen
innen den syntetiske fiberfremstillingsindustri. Disse erfaringer
kan med fordel utnyttas i fiberfremstillingstrinnet av den fore-
liggende fremgangsmåte. Således er metoder for fremstilling av
hule polymerfibre med radiaalt anisotropiske veggstrukturer med
innvendig hulromsvolum blitt utviklet. Slike metoder kan også
lett tilpasses til fiberfremstillingstrinnet ifølge oppfinnelsen.
Disse sistnevnte metoder er det gitt eksempler på i US patentskrifter
nr. 3674628, nr. 3724672, nr. 3884745 og nr. 4055696. Fiberfrem-
stillingstrinnet kan utføres under anvendelse av våt- eller tørr-
spinningsmetoder, dvs. spinn-
dysen kan befinne seg i eller være
fjernet fra koaguleringsbadet. Våtmetoden er ofte foretrukket
og kan anvendes for enkelhets skyld.

Koaguleringen kan oppnås ved å bringe fiberen som dannes,
i kontakt med et koaguleringsbad. For den ytre omkretssone er
det tilstrekkelig å lede fiberen som formes, inn i koagulerings-
badet. Den innvendige omkretssone kan utsettes for koagulering
ved å injisere et fluidum (som koagulerer polymeren i polymeropp-
løsningen) inn i boringen til fiberen som dannes. Dette fluidum
kan utgjøres av f.eks. luft, isopropanol, vann eller et lignende
fluidum. Størrelsen av den hule, foreløbige polymerfiber kan økes
ved hjelp av en øket strøm av fluidumet som injiseres i boringen.

En hvilken som helst væske som i det vesentlige ikke vil oppløse polymeren, kan anvendes som koaguleringsmiddel i koaguleringsbadet. Koaguleringsmidlet er vanligvis blandbart med oppløsningsmidlet i polymeroppløsningen. Typen av det valgte koaguleringsmiddel er avhengig av de oppløsningsmidler som er blitt anvendt for polymeren, og valget er avhengig av kriterier som er velkjent innen fiberspinningsindustrien. Med et "kraftig koaguleringsmiddel" er ment et medium hvori polymeren hurtig vil utfelles. Med et "mildt koaguleringsmiddel" er ment et medium hvori polymeren langsomt vil utfelles. Det er bekvemt å anvende vann som det hovedsakelige koaguleringsmiddel i koaguleringsbadet. Andre koaguleringsmidler er ethylenglycol, polyethylenglycol, propylen-glycol, methanol, ethanol eller propanol etc. Oppholdstiden for den ekstruderte fiber i koaguleringsbadet er i det minste tilstrekkelig til å sikre en rimelig størkning av fiberen. Den ytre omkretssone dannes på grunn av innvirkning av koaguleringsmidlet og/eller avkjøling. (Avkjøling kan også oppnås ved å bringe den ekstruderte polymeroppløsning som inneholder uorganisk materiale, i kontakt med en gass ved en temperatur under geldannelsestemperaturen for polymeroppløsningen. Dersom geldannelse oppnås på denne måte, kan avkjølingsgassen utsettes for en forholdsvis hurtig tverrbevegelse som kan være orientert i en retning som er parallell med den hule fibers retning. Denne gass kan dessuten inneholde vann-damp eller damp av et annet ikke-oppløsningsmiddel). Herdingen av den innvendige omkretssone kan oppnås på lignende måte ved innvirkning av et koaguleringsmiddel i det injiserte fluidum og/eller ved avkjøling på grunn av det injiserte fluidums temperatur. Dersom geldannelsen også oppnås i koaguleringsbadet, kan badet, i tillegg til dets geldannelsesvirkning, også bidra med en koaguleringsvirkning.

Koaguleringsbadets temperatur kan også variere sterkt, f.eks. fra -15°C til 95°C eller derover, og den er som regel $1-35^{\circ}\text{C}$, f.eks. $2-25^{\circ}\text{C}$. Temperaturen til fluidumet som injiseres i boringen, kan være fra -15°C til 95°C , fortrinnsvis $1-35^{\circ}\text{C}$.

Ved dannelsen av de hule, foreløbige polymerfibre ved den foreliggende fremgangsmåte kan den radialt anisotropiske veggstruktur med innvendig hulromsvolum oppnås ved å anvende forskjellige temperaturer og materialer i koaguleringsbadet og for fluidumet som injiseres i boringen. For å oppnå f.eks. et høyt innvendig hul-

romsvolum bør koaguleringsmidlet i koaguleringsbadet (av hensyn til den ytre omkretssone) eller fluidumet som injiseres i kanalen (av hensyn til den indre omkretssone) være et kraftig koaguleringsmiddel eller de bør ha en høyere konsentrasjon av et koaguleringsmiddel. For å oppnå mindre innvendige hulromsvolum kan milde koaguleringsmidler anvendes. Forskjellige temperaturer kan også påvirke koaguleringsgraden.

Veggstrukturen kan også varieres f.eks. ved hjelp av pumpehastigheten for en viss oppspolingshastighet, mengden av fluidum som injiseres i boringen eller strekkegraden etc. Et kompakt lag ved fiberveggs ytre overflate kan oppnås f.eks. ved å anvende et meget mildt koaguleringsmiddel (eller en lav konsentrasjon) i koaguleringsbadet. Et kompakt lag på fiberveggs innvendige overflate kan oppnås f.eks. ved å anvende et meget mildt koaguleringsmiddel (eller en lav konsentrasjon derav) i fluidumet som injiseres i boringen. Et kompakt lag i fiberveggen kan oppnås f.eks. ved å anvende et meget kraftig koaguleringsmiddel både i koaguleringsbadet og i fluidumet som injiseres i boringen.

Ved den foreliggende fremgangsmåte fås spesielt ønskede anisotropiske, hule fibre som har et i det vesentlige uporøst, kompakt lag. Slike lag er tilstede som innvendige og/eller utvendige huder eller de befinner seg i fiberveggen. Det i det vesentlige uporøse, kompakte lag kan som regel oppnås ved hjelp av de ovenfor beskrevne metoder.

Efter at fiberen er blitt koagulert, kan den vaskes for å fjerne oppløsningsmiddel, f.eks. ved å vaskes med koaguleringsbadoppløsningen eller med andre ikke-oppløsningsmidler som er blandbare med oppløsningsmidlet i polymeroppløsningen. Den hule, foreløbige fiber kan også lagres i et vannbad eller et annet væskebad. Ekstruderings- og fiberdannelsesbetingelsene er fortrinnsvis slike at fiberen ikke strekkes for meget. Selv om det ikke er nødvendig, kan en strekking anvendes, f.eks. en strekking av 1-5 ganger. Ekstruderings- og fiberdannelseshastighetene er ofte innen området 5-100 m/min selv om høyere hastigheter kan anvendes forutsatt at fiberen ikke strekkes for meget og at den får en tilstrekkelig oppholdstid i koaguleringsbadet. Strekking fører i alminnelighet til en forsterkning av den hule, foreløbige polymerfiber. Strekkingen muliggjør også en øket lineær produktivitet og mindre fiberdiametre ved anvendelse av en gitt spinndyse.

En anløpningsprosess kan også utføres for å gjøre den hule, foreløbige polymerfiber seig. Både strekkingen og anløpningsproessen kan utføres f.eks. ved å lede fiberen gjennom kokende vann.

En annen viktig avveining, men ikke en begrensning av den hule fiber ifølge oppfinnelsen, i forbindelse med veggstrukturen for den hule fiber er nærværet av et kompakt lag med et minimum av "sprekker". (Denne betegnelse som anvendt heri angir uperfektheter i det kompakte lag og gjennom hvilke både ønskede og uønskede fluida vil kunne passere under normale arbeidsbetingelser og uten den ønskede selektivitet). Den øvre grense for sprekkenes er et avveiningskompromiss for hvert system av en rekke grunner. Av økonomiske grunner krever enkelte systemer en meget høy selektivitet, mens andre kan kreve bare en moderat selektivitet for at de skal være konkurransedyktige med andre separeringsmetoder. Selv om forholdsregler i alminnelighet bør tas ved fremstilling av hule fibre og håndtering av disse for å bringe sprekkdannelsen til et minimum, vil det aksepterbare antall og størrelsen av sprekker således variere i avhengighet av anvendelsen av fiberen.

De hule, foreløbige fibre av polymer som inneholder et uorganisk materiale, kan utsettes for påfølgende trinn av prosessen eller de kan spoles opp og lagres i form av foreløbige monofilamenter eller som tvundne tau f.eks. på spoler. De foreløbige fibre er fleksible og har en rimelig styrke og derfor håndteres uten for stor risiko for beskadigelse.

Efter at den foreløbige fiber er blitt fremstilt ved hjelp av den foreliggende fremgangsmåte, kan tørkingen utføres på kjent måte. Fibrene blir i alminnelighet, men ikke nødvendigvis, tørket før de behandles for å fjerne den organiske polymer. Tørkingen kan utføres ved 0-90°C, fortrinnsvis ved værelsetemperatur, f.eks. 15-35°C, og ved en relativ fuktighet av 5-95%, fortrinnsvis 40-60%.

Den foreløbige fiber inneholder polymeren i en mindre mengde som virker som bærer materialet med kontinuerlig fase for det uorganiske materiale som er jevnt dispergert i polymeren. Denne er i alminnelighet tilstede i den foreløbige fiber i en konsentrasjon som er vesentlig mindre enn 50 vekt% og ofte så lav som 25 vekt% eller 15 vekt% eller så lav som ca. 15 vekt%. Den hoved-

sakelige komponent i den foreløbige fiber er selvfølgelig det uorganiske materiale. Andre materialer kan være tilstede i den foreløbige fiber, men i alminnelighet bare i små mengder.

På Fig. 1 er vist en hul, foreløbig polymerfiber fremstilt ved hjelp av den ovenfor beskrevne metode.

Behandling for å fjerne organisk polymer

Efter at de hule, foreløbige polymerfibre som er fylt med uorganisk materiale er blitt dannet, kan fibrene fortrinnsvis tørkes eller tørkes og lagres som nevnt ovenfor, eller de kan overføres direkte for behandling for å fjerne den organiske polymer fra fibrene. Dette kan utføres ved oppvarming for spaltning og/eller reaksjon av den organiske polymer. Dette kan oppnås i en inert eller reduserende atmosfære for å lette reduksjonen av det uorganiske materiale selv om dette ikke alltid er nødvendig. Som nevnt ovenfor kan reaksjonsproduktene som dannes fra den organiske polymer, tjene til å befordre de andre trinn av prosessen. Således kan hydrogenet og carbonet som er tilstede i polymeren, tjene som et utmerket råmateriale for en reduserende omgivelse. Denne omgivelse letter reduksjonen av metallforbindelser, f.eks. oxyder, til elementært metall.

Fiberen som inneholder uorganisk materiale kan eventuelt reduseres og/eller oxyderes. (Det erkjennes selvfølgelig at hverken reduksjon eller oxydasjon behøver å være nødvendig dersom det uorganiske materiale som er dispergert i polymeroppløsningen, foreligger i den kjemiske form som er ønsket for sintringen). Det tilveiebringes fortrinnsvis en egnet atmosfære like før fiberen utsettes for reduksjons- og/eller oxydasjonstemperaturen. Ved reduksjon kan dette gjøres f.eks. ved kontinuerlig å lede den hule, foreløbige polymerfiber som er fylt med et reduserbart uorganisk materiale, gjennom en vanlig handelstilgjengelig ovn. En atmosfære som omfatter f.eks. hydrogen kan bringes til å strøme i motstrøm og i kontakt med fiberen. Etterhvert som fiberen kommer i kontakt med ovnsvarmen, vil de gjenværende flyktige komponenter avgis som en gass. Etterhvert som temperaturen når reduksjonstemperaturen, vil de reduserbare uorganiske materialer, f.eks. metallforbindelser, reduseres f.eks. til elementært metall og reaksjonsproduktene avgis i form av en gass.

For utførelsen av den foreliggende fremgangsmåte vil det

forstås at temperaturområdet hvori polymeren fjernes og reduksjon og/eller oxydasjon vil finne sted, og sintringstemperaturene kan overlappe hverandre i en viss grad. Med andre ord kan en viss sintring finne sted ved de temperaturer ved hvilke polymeren fjernes og reduksjonen og/eller oxydasjonen utføres selv om det foretrekkes at temperaturen er slik at reduksjonen finner sted straks før sintringen. De foretrukne temperaturer ved hvilke reduserbare uorganiske materialer, dvs. metallforbindelser, vil reduseres, er velkjente for fagmannen eller en fagmann kan lett bestemme disse.

Den foretrukne reduserende omgivelse kan tilveiebringes ved hjelp av en hvilken som helst atmosfære som utgjør en kilde for hydrogen. En slik atmosfære kan f.eks. omfatte hydrogen, crackedede hydrocarboner, spaltet ammoniakk, kombinasjoner av hver av disse, eller kombinasjoner av én eller flere slike gasser og andre gasser eller damper som ikke i vesentlig grad vil innvirke på reduksjonsreaksjonen. Reaksjonsproduktene fra spaltingen og/eller oxydasjonen av polymeren er verdifulle hjelpemidler for å oppnå den reduserende atmosfære.

Faste reduksjonsmaterialer, f.eks. carbon, kan anvendes sammen med den hydrogengivende gass bare dersom reaktantene (f.eks. CO og CO og CO₂) vil bli skikkelig fjernet som en gass og ikke vil etterlate restelementer i den sintrede fiber som uheldig vil innvirke på de ønskede fiberegenskaper. Således kan carbon være et ønsket tilsetningsmiddel til oxydpulveret. Carbon kan også anvendes dersom sluttproduktet er carbidholdig, f.eks. et stålmateriale hvori restcarbonet er et nødvendig element for sluttfiberen.

Oxydasjonen av det uorganiske materiale kan foregå ved de egnede temperaturer og under egnede trykk og atmosfærer. Luft er den foretrukne atmosfære. Oxydasjonstemperaturene er i alminnelighet velkjente eller kan lett bestemmes. En samtidig oxydasjon og reduksjon kan finne sted f.eks. ved fremstilling av kermeter.

Den erholdte fiber som omfatter et sintrerbart, uorganisk materiale, kan derefter overføres direkte til en sintringssone.

Sintring for dannelselse av uorganisk fiber

Betegnelsen "sintring" er ment å omfatte agglomerering på grunn av smelting og binding av det sintrerbare, uorganiske materiale i det minste i en slik grad at det partikkelformige materiale vil danne en monolittisk struktur. Sintringen bør gi en fiber med tilstrekkelig styrke sammenlignet med en fiber som er blitt utsatt for de forutgående trinn og som ikke er blitt sintret. Sintringen må utføres under slike betingelser at det sikres at den ønskede valsentilstand oppnås eller den må utføres under en tilstrekkelig temperatur og en tilstrekkelig tid til at smeltingen og bindingen vil finne sted.

Ved fremstillingen av de hule fibre ifølge oppfinnelsen settes få eller ingen begrensninger til oppvarmingshastigheten for sintringen. Således kan sintringen av en nikkel-jernlegerings-fiber utføres ved 950-1200°C i 15-5 minutter. En nikkel-jernlegeringsfiber fremstilt under disse betingelser er utmerket. På lignende måte som for reduksjons- og oxydasjonstemperaturene er de foretrukne sintringstemperaturer for de uorganiske materialer i alminnelighet velkjente eller de kan lett bestemmes.

Under fjernelsen av den organiske polymer, valgfri reduksjon og/eller oxydasjon av det uorganiske materiale og sintringstrinn må egnede betingelser opprettholdes for å unngå beskadigelse eller nedbrytning av fiberveggstrukturen og dens helhet. Et krympningsforhold (sluttfiber i forhold til foreløbig fiber) av 0,2-0,9 kan forventes, som regel 0,3-0,6. Dette innebærer at den hule, foreløbige fiber ofte overføres til den hule sluttfiber med vesentlig reduksjon av dens størrelse. Dette forventes under prosesstrinnene. Således får fiberen en vesentlig redusert lengde, og den utvendige fiberdiameter, veggstrukturen og det kompakte lag får også redusert størrelse selv om de innbyrdes forhold mellom disse opprettholdes. Under disse trinn må forholdsregler tas for å håndtere fiberen etterhvert som den krymper. Spesielt er punktet straks før sintringen når fiberen er forholdsvis skjør, av kritisk betydning. På dette punkt må spesiell forsiktighet oppvises ved at det tas forholdsregler for at en slik krymping kan finne sted uten at fiberen beskadiges. Dersom f.eks. fiberen får hefte til en transportoverflate på dette punkt, kan den bryte etterhvert som den krymper. En metode for å håndtere fiberen på

dette punkt på er å tilføre en foreløbig fiber eller et tau av foreløbige fibre, som kan være forbehandlet for å oppnå bedre håndteringsegenskaper, til ovnen ved hjelp av et transportbelte som er laget av et materiale som ikke hefter til fiberen under arbeidsbetingelsene i ovnen. Dette transportbelte kan transportere fiberen med hastigheten for slutfiberen etterhvert som denne forlater ovnen. Tilførselshastigheten for den foreløbige fiber er hurtigere enn hastigheten for slutfiberen. Tilførselshastigheten for den foreløbige fiber kan reguleres for å ta hensyn til den krympning som finner sted.

De fibre som har et kompakt lag, kan behandles for å oppnå et porøst, kompakt lag f.eks. ved å behandle det kompakte lag med et fluidum som i en viss grad vil innvirke på materialet i det kompakte lag under fremstilling av et porøst, kompakt lag. Således kan en foreløbig polymerfiber som inneholder nikkeloxyd og et kompakt lag, få en jevnt porøs overflate ved å innføre ammoniakk-gass i ovnsatmosfæren. Mikrofotografiet vist på Fig. 6 viser et slikt jevnt porøst, kompakt lag.

En annen måte å oppnå et porøst, kompakt lag på er å innføre en forholdsvis liten mengde av et materiale av finkelte partikler som ikke tar del i sintringen eller som tar del i sintringen i mindre grad. En innarbeidelse av slike finpartikkel-formige materialer i polymeroppløsningen som inneholder et uorganisk materiale, under fremstillingen av denne har ført til et porøst, kompakt lag i den uorganiske slutfiber.

Et spesielt viktig særtrekk ved den foreliggende oppfinnelse er at det ved hjelp av denne lett er mulig å fremstille fibre med i det vesentlige uporøse, kompakte lag. Dette særtrekk er overraskende da polymeren i den foreløbige polymerfiber utgjør den kontinuerlige fase som fjernes, som omtalt ovenfor. Det har vist seg at selv om polymeren fjernes fra en foreløbig fibers kompakte lag, vil slutfiberen etter sintring som regel være i det vesentlige uporøs. Selv om det kan forventes at krympning og reduksjon av mellomrom mellom partiklene av uorganiske materialer kan finne sted når det uorganiske materiale reduseres, oxyderes og/eller sintres, er dannelsen av et kompakt lag som er i det vesentlige uporøst, dvs. som tillater gjennomgang av fluida, f.eks. gasser, i det vesentlige bare ved diffusjon, både ønsket og overraskende.

Dette fenomen synes å finne sted gjennom hele fiberveggstrukturen på alle de steder hvor polymer fjernes. Dette har vist seg spesielt når metallforbindelser, f.eks. oxyder, anvendes for om-dannelse til elementært metall.

Den i det vesentlige uorganiske, monolittiske, hule fiber med en radialt anisotropisk veggstruktur med innvendig hulromsvolum og som fås ved hjelp av den foreliggende fremgangsmåte, er sterk sammenlignet med en foreløbig fiber eller foreløbige fibre fra de mellomliggende trinn. Sluttfibrene kan være tilstrekkelig fleksible til at de kan lagres på spoler, men de er ikke så fleksible som de foreløbige fibre. Sluttfibrene kan oppdeles i ønskede lengder for å samles f.eks. til knipper med en rekke fibre (som også kan være tau av tvundne fibre). Vanlige lengder er 0,2-10 m, fortrinnsvis 1-5 m. Knippenes størrelse er avhengig av den beregnede anvendelse, men de kan i alminnelighet ha en diameter av 0,5-25 cm. Likeledes kan det utstyr hvori fiberknippene anvendes, inneholde flere knipper. Metoder for å konstruere et slikt utstyr er kjente for fagmannen, se f.eks. US patentskrift nr. 2961062.

Radialt anisotropisk, hul metallfiber med innvendig hulromsvolum

En hul metallfiber og en fremgangsmåte for fremstilling av denne og som utgjør foretrukne utførelsesformer av den foreliggende oppfinnelse, er beskrevet nedenfor. Denne anisotropiske, hule metallfiber har en i det vesentlige uporøs, tynn hud på sin utvendige overflate.

Den organiske polymeroppløsning kan omfatte f.eks. en acrylnitrilhomopolymer eller polymerer av acrylnitril med én eller flere monomerer som kan polymeriseres sammen med dette og som er oppløst i et organisk oppløsningsmiddel, som dimethylacetamid eller dimethylformamid etc. Konsentrasjonen av polymer i oppløsningen kan i alminnelighet være 5-35, fortrinnsvis 10-30, vekt% av polymer-oppløsningen. Metallene som omfatter fibrene kan fortrinnsvis erholdes ved f.eks. å dispergere små partikler av metallforbindelser, f.eks. oxyder av metallet, i polymeroppløsningen. Foretrukne metaller er slike metallegeringer som nikkel-jernlegeringer som kan erholdes ved å blande små partikler av oxyder av de ønskede metaller, f.eks. nikkel- og jernoxyder. En hvilken som helst slik blanding av metalloxyder kan i alminnelighet inneholde en dominer-

ende mengde av ett metalloxyd, f.eks. nikkeloxyd, i en mengde av f.eks. 65-99 vekt% av metalloxydet sammen med f.eks. 35-1 vekt% av et annet metalloxyd, f.eks. jernoxyd. De små partikler av metallforbindelsen blandes fortrinnsvis med oppløsningsmidlet før tilsetningen av polymeren. Dette kan være spesielt fordelaktig dersom det tas sikte på å redusere partikkelstørrelsen under blandingen. Mengden av metallforbindelse kan i alminnelighet variere, uttrykt som vektforholdet mellom metallforbindelse og polymer, fra 3,5 til 15, fortrinnsvis fra 4 til 12, og helst fra 4,5 til 10. Blandingene kan også inneholde små mengder av andre materialer. Således kan fuktemidler være spesielt nyttige for å oppnå den ønskede jevne dispergering av metallforbindelsen gjennom hele polymeroppløsningen. Den temperatur som anvendes under blandingen, er ikke av spesiell betydning, bortsett fra at en tilstrekkelig høy temperatur bør opprettholdes for dannelsen av den ønskede polymeroppløsning inneholdende en jevn dispersjon av metallforbindelsen.

Under eller etter at polymeroppløsningen som inneholder metallforbindelsen eller metallforbindelsene er blitt dannet, foretrekkes det å fjerne partikkelformig materiale, f.eks. ved filtrering, og/eller avgassingsmetoder for å fjerne uønskede faste partikler (som også kan omfatte metallforbindelsespartikler med for stor størrelse) og/eller uønskede gasser.

Polymeroppløsningen som inneholder metallforbindelsen, kan derefter ekstruderes gjennom en spinndyse for hule fibre og f.eks. med en utvendig diameter av 75-6000 μm , fortrinnsvis 200-1000 μm , og en senterpinne med en utvendig diameter av 50-5900 μm , fortrinnsvis 50-900 μm . Senterpinnen kan også ha et injiseringskapillarrør.

Fibren som ekstruderes fra spinndyseåpningen, blir derefter fortrinnsvis umiddelbart bragt i kontakt (som ved våtspinning) med et koaguleringsbad. Dette bør inneholde et ikke-oppløsningsmiddel, f.eks. vann, for polymeren og kan som regel også inneholde oppløsningsmidlet for polymeroppløsningen. Når homopolymerer eller polymerer av acrylnitril med monomerer som kan polymeriseres sammen med dette, anvendes som polymer, har det vist seg å være spesielt fordelaktig å anvende vann som koaguleringsmiddel både i koaguleringsbadet og i fluidumet som injiseres i boringen til

fiberen som ekstruderes. Konsentrasjonen av koaguleringsmiddel i koaguleringsbadet er avhengig av den ønskede koagulerings-hastighet. Koaguleringshastigheten er også avhengig av tempera-turen. Det er i alminnelighet nødvendig med en konsentrasjon av koaguleringsmiddel, f.eks. av vann, av 20-100 volum%, fortrinns-vis 35-100 volum%, av koaguleringsbadet. En temperatur i koaguleringsbadet under temperaturen for blandingen som ekstruderes, er ofte fordelaktig. Konsentrasjonen av koaguleringsmidlet (som kan være det samme eller et annet koaguleringsmiddel enn koaguleringsmidlet i koaguleringsbadet) i det fluidum som injiseres i den ekstruderte fibers boring, er også avhengig av de ønskede fiberegenskaper. Som regel er en høyere konsentrasjon av et kraftig koaguleringsmiddel akseptert i injiserings-fluidumet dersom det er ønsket å oppnå et høyere innvendig hul-romsvolum i den innvendige omkretssone. Vann er ofte fullt akseptert som injiseringsfluidum.

Den foreløbige, hule fiber kan derefter overføres fra koaguleringsbadet til en strekkemetode, f.eks. for å strekkes 1-5 ganger, i et egnet medium, f.eks. kokende vann. (Vasking kan anvendes etter koaguleringsbadet istedenfor lengre oppholds-tider i badet). Fiberen kan også utsettes for en relakserings-metode (anløpning) som også kan utføres f.eks. i kokende vann. Relakseringen kan utføres i et forhold av 0,6-0,9. Hverken strekke- eller relakseringsmetodene er av avgjørende betydning selv om de gir en sterkere og seigere foreløbig fiber.

Den erholdte hule, foreløbige fiber omfatter polymeren som inneholder metallforbindelsen eller metallforbindelsene, og den har en radialt anisotropisk veggstruktur med innvendig hulroms-volum. Den har fortrinnsvis et kompakt lag, f.eks. en hud, på sin utvendige overflate. Polymerkonsentrasjonen i den foreløbige fiber kan i alminnelighet være forholdsvis lav, f.eks. 25-5, fortrinnsvis 15-5, vekt% av den foreløbige fiber, idet den hoved-sakelige komponent utgjøres av metallforbindelsen eller metall-forbindelsene. Det kan også være små mengder av andre materialer tilstede, f.eks. spor av andre oppløsningsmidler, koagulerings-midler, fuktemidler og mindre mengder forurensninger etc.

Den foreløbige fiber kan tørkes på dette trinn, og dette kan som regel utføres ved lufttørking. Produksjonshastigheten for

den foreløbige fiber er i alminnelighet 5-100, fortrinnsvis 35-65, m/min.

Det er også en foretrukken metode å tvinne en rekke, dvs. 2 eller flere, hule, foreløbige fibre til et tau som vil bevare denne form etter de påfølgende trinn for å omdanne den foreløbige fiber til en metallfiber. Slike tau av metallfibre er spesielt anvendbare for å oppnå ønskede fordelingsmønstre og pakningsfaktorer når tauene anvendes i form av knipper i separeringsapparater. Håndteringen av slike fibre i form av et tau er også nyttig for å forbedre produksjonshastighetene.

Den hule, foreløbige fiber utsettes fortrinnsvis for slike temperaturer og atmosfærer som vil føre til at polymeren spaltes og/eller reagerer, at metallforbindelsen reduseres til elementært metall, og at de erholdte metallpartikler sintrer under dannelsen av sluttfiberen. Den anvendte reduserende omgivelse kan tilveiebringes i det misnte delvis av reaksjonsproduktene fra polymeren etterhvert som den spaltes eller oxyderer. (Metallforbindelsene, f.eks. metalloxydene, virker her som oxyderende reaktanter etterhvert som de reduseres). Andre inerte eller reduserende gasser, som nitrogen, hydrogen og/eller carbonmonoxyd, kan innføres, fortrinnsvis i motstrøm, for å opprettholde de ønskede reduserende atmosfærer.

Den hule metallfiber kan som regel vikles opp på en spole for lagring for fremtidig anvendelse eller den kan overføres til andre metoder for å innarbeide fibre i utstyr hvori de skal anvendes. Spesielt foretrukne fibre er slike som består av en nikkellegering og som har en utvendig diameter av opp til ca. 600 μm , fortrinnsvis opp til ca. 500 μm , en innvendig diameter av 100-400 μm og et kompakt lag med en tykkelse av 4-50 μm .

Anvendelse av uorganiske, anisotropiske, hule fibre

Som angitt ovenfor finner de uorganiske, anisotropiske, hule fibre ifølge oppfinnelsen en rekke anvendelser. Da det uorganiske materiale som utgjør fiberen kan være valgt fra en meget stor gruppe av materialer, kan fibre likeledes anvendes for en rekke forskjellige formål innen deres anvendelsesområder. Dette valg er bare begrenset av de arbeidsbetingelser som det forventes at fiberen vil utsettes for. De fordeler som fås,

skriver seg i stor grad fra de store tilgjengelige overflatearealer (både i veggstrukturen og på de innvendige og utvendige overflater) og fra den lette tilgjengelighet til disse overflatearealer. Som eksempler på slike anvendelsesområder kan nevnes separering av fluida ved hjelp av en membran, filtrering, gasspyling, brenselceller og batterier. Andre anvendelser vil lett forstås av en fagmann.

Et spesielt fordelaktig anvendelsesområde er separering av fluida ved hjelp av en membran. Fibrene kan anvendes innen dette område både med og uten et kompakt lag, idet det kompakte lag kan være enten porøst eller i det vesentlige uporøst. Det finnes f.eks. en rekke separeringsmetoder for fluidum hvori fibrene ifølge oppfinnelsen kan anvendes som ikke har et kompakt lag eller som har et kompakt lag som er porøst. Disse fibertyper kan virke som utmerkede bærermaterialer for både uorganiske separeringsmembraner og polymere separeringsmembraner.

Fibrene som kan anvendes som bærermaterialer for uorganiske eller polymere membraner, kan ha jevnt porøse, kompakte lag på den overflate som befinner seg i kontakt med membranen. Porøsitet kan også oppnås i fibrene ifølge oppfinnelsen ved å tilveiebringe anisotropiske veggstrukturer med innvendig hulromsvolum uten et kompakt lag med små porer på bærermateriallets kontaktoverflate. Fibre med et porøst, kompakt lag er foretrukne som bærermaterialer for slike membraner.

De uorganiske membraner som skal bæres av disse fibre, omfatter metaller eller andre uorganiske materialer som er egnede for separering av fluida ved hjelp av membranmetoder. Således er palladium, platina og sølv utmerkede metallmembraner for diffusjon av hydrogen og som kan bæres av disse fibre. Forskjellige metoder for påføring av slike materialer er kjente for fagmannen.

De polymere membraner som skal bæres av disse fibre, utgjøres av et stort antall polymere materialer, som polysulfoner eller celluloseacetater etc. En fagmann kjenner godt til slike polymerer og metoder for påføring av disse på fiberoverflaten.

Det uorganiske materiale i fiberen bør selvfølgelig være av en slik type at det på tilfredsstillende måte kan anvendes ved de trykk og temperaturer og i de kjemiske omgivelser hvori

de skal anvendes som bærermaterialer. Disse omgivelser kan i alminnelighet være vesentlig mer kraftige enn de omgivelser hvori polymere bærermaterialer anvendes.

Slike fibre kan også anvendes for filtreringsmetoder. De kan således lett tilpasses for anvendelse for å fjerne partikkelformig materiale både fra væske- og gasstrømmer. Fibrene kan dessuten gis porøsiteter som er egnede for at de kan anvendes for ultrafiltreringsmetoder.

Fibrene kan i alminnelighet med fordel anvendes når som helst et stort overflateareal er ønsket og en variasjon av hulromsvolumet er ønsket etterhvert som et fluidum vandrer fra den ene side til den annen. Disse fibre kan således anvendes som et middel for å oppnå spyling med gass, dvs. dispergering av meget fine gassbobler i væsker. En annen og lignende anvendelse er bruk av disse fibre som porøse elektroder i brenselceller. Disse fibre kan fremstilles slik at gassiden av elektroden har store hulromsvolum, mens elektrolyttsiden har ekstremt små hulromsvolum. Slike porøse elektroder er spesielt egnede for anvendelse i hydrogen/oxygenbrenselceller. Fibre med kompakte lag og med jevnt porøse overflater er spesielt anvendbare for slike formål.

Fibrene ifølge oppfinnelsen som har et i det vesentlige uporøst, kompakt lag, er spesielt nyttige for gassdiffusjonsprosesser. Fibrene som omfatter metaller som hydrogen kan diffundere gjennom, utgjør således utmerkede hydrogendiffusjonsbarrierer som er nyttige ved rensing av hydrogen, for likevektsreaksjoner eller som brenselelektroder i brenselceller etc. Fremgangsmåter hvor fibrene ifølge oppfinnelsen anvendes for gassdiffusjon, spesielt slike fibre som har det kompakte lag i form av en hud på en innvendig eller utvendig overflate, er foretrukne anvendelser av disse fibre. Slike diffusjonsprosesser forbedres sterkt ved anvendelse av fibrene ifølge oppfinnelsen som har et i det vesentlige uporøst, kompakt lag. Selv om metaller er de foretrukne uorganiske materialer for anvendelse ved slike prosesser, kan andre uorganiske materialer være like nyttige for slike prosesser. Spesielt foretrukne prosesser er de prosesser som omfatter diffusjon av hydrogen.

Den effektive separering av gasser forbedres sterkt ved anvendelse av de gassdiffunderbare, hule fibre ifølge oppfinnelsen sammenlignet med den separering av gasser som kan erholdes ved

anvendelse av hule polymermembraner. Fibrene ifølge oppfinnelsen kan fremstilles ved anvendelse av rimeligere materialer, f.eks. nikkel, istedenfor kostbare edelmetaller, f.eks. palladium-sølv.

Når fibrene ifølge oppfinnelsen anvendes for gassdiffusjonsprosesser, fås særpregede fordeler foruten de ovennevnte. Således fås ekstremt rene gasstrømmer som kan anvendes direkte f.eks. som brensel eller tilførselsmateriale for videre kjemisk behandling. Andre fordeler vil bli mer detaljert beskrevet nedenfor. Som nevnt ovenfor er en spesielt nyttig prosess hvori de hule fibre ifølge oppfinnelsen med et i det vesentlige uporøst, kompakt lag anvendes, f.eks. en prosess som omfatter hydrogendiffusjon. I hydrogendiffusjonsapparater anvendes som regel fiberknipper som da utgjør diffusjonsceller med stort overflateareal for selektivt å separere hydrogenet fra hydrogenholdige gassblandinger med høy hastighet. Slike celler kan fremstilles ved i et knippe langs- gående å feste en rekke anisotropiske, hule fibre ifølge oppfinnelsen med et i det vesentlige uporøst, kompakt lag som utgjøres av et metall som er diffunderbart for hydrogen.

De hule fibre (eller tau som inneholder en rekke tvundne fibre) kan oppdeles i forholdsvis korte lengder slik at trykkfallet for gassen som strømmer gjennom apparatet, holdes på et minimum og en høy diffusjonshastighet kan oppnås. En lengde av 0,2-10 m gir gode resultater. Fibrene samles i et knippe. Fiberendene blir som regel forseglet. En forholdsvis tett tilpasset hylse av et hvilket som helst egnet metall for å holde på knippet av fibre anbringes rundt knippet av fibre ved den ene ende, og smeltet metall innføres i hulrommene mellom fibrene og hylsen. Det smeltede metall dispergerer mellom fibrenes utvendige vegger og mellom hylsens innvendige vegg og omkrets- fibrenes utvendige vegger. Ved avkjøling størkner det smeltede metall, hvorefter en del av knippet og hylsen avskjæres på tvers av knippet på et sted mellom nivået for det størknede, forseglende metall, hvorved boringene lett kan åpnes f.eks. ved polering og/ eller andre behandlinger, mens fibrene holder seg forseglet til hverandre og til hylsen. Åpningene til fibrenes boringer anbringes i forbindelse med en kanal av rustfritt stål eller av et annet egnet materiale for å oppsamle hydrogenet, og fibrene forbindes med kanalen ved å låse hylsen til kanalen ved hjelp av en hvilken som helst egnet koplingsanordning. På Fig. 5 er vist et enderiss

av et lite knippe av fibre som er forseglet til hverandre. Fibrene har de anisotropiske veggstrukturegenskaper med innvendig hulromsvolum for fibrene ifølge oppfinnelsen.

Ved utførelsen av den foreliggende fremgangsmåte kan det være ønsket eller ikke at boringene for fibrene i knippet er åpne ved begge ender. Om ønsket kan de ovenfor beskrevne forseglings- og oppdelingsprosesser anvendes for den motstående ende av knippet. Hvis ikke holdes boringene for de enkelte fibre i knippet stengt ved sine motstående ender. Ved fremstilling av diffusjonsceller med fibre med boringer som er stengt ved én ende, kan det også være fordelaktig å forsegle fibrene til hverandre ved denne ende. Dersom dette er ønsket, kan den ovenfor beskrevne forseglingsprosess gjentas for denne ende, men fibrenes boringer skjæres ikke opp.

Hydrogendiffusjonsapparatet med fibrene ifølge oppfinnelsen kan anvendes for prosesser hvor det er ønsket å separere hydrogen fra andre gasser, for å fjerne hydrogen for å forskyve en likevektsreaksjon eller for ganske enkelt å fremstille hydrogen med høy renhet. På Fig. 7 som er illustrerende for et slikt apparat, er en rekke hule fibre ifølge oppfinnelsen som hydrogen kan diffundere gjennom, f.eks. 2000-3000 fibre, anordnet i ett knippe 22 som er anbragt i en mantel 21. En ende av knippet er innleiret i en kopp 23, slik at boringene i de hule fibre står i forbindelse gjennom koppen. Denne er anbragt i mantelen 21 slik at i det vesentlige den eneste fluidumforbindelse gjennom koppen, finner sted gjennom boringene i de hule fibre. De motsatte ender av de hule fibre er forseglet i en endepakning 24. En gassformig blanding som inneholder hydrogen ved en egnet forhøyet temperatur kommer inn i mantelen 21 via en tilførselsåpning 25, dispergeres i knippet 22 og strømmes videre til mantelens utløpsåpning 26 som er anordnet ved den motsatte ende av mantelen. Hydrogen diffunderer gjennom fiberveggene til boringene i de hule fibre og strømmes via boringene gjennom koppen 23. Hydrogenet kommer ut fra mantelen 21 via hydrogenutløpsåpningen 27. Selv om Fig. 7 viser et hydrogendiffusjonsapparat med hule fibre hvor bare en ende av de hule fibre er åpne, er det klart at begge ender av de hule fibre kan være åpne.

Spesielt foretrukne fremgangsmåter hvori de anisotropiske,

hule metallfibre ifølge oppfinnelsen som har et i det vesentlige uporøst, kompakt lag med fordel kan anvendes, er slike prosesser som krever høye temperaturer og trykk for å fremstille hydrogen. Således kan reformingprosesser for naturgass (methan), andre hydrocarboner eller methanol-vann for fremstilling av hydrogen med spesiell fordel utføres under anvendelse av slike fibre. Reforming av methanol-vann er av spesiell interesse. Nikkel og nikkellegeringer er spesielt ønskede metaller for de hule fibre som kan anvendes for slike prosesser. De mest foretrukne prosesser er slike hvor vanddamp er tilstede. Tilstedeværelsen av vann hemmer tilsynelatende avsetningen av carbon på metalloverflaten. Når vann er tilstede, kan således de uheldige innvirkninger på nikkelfiberens overflate eller nikkellegeringsfiberens overflate unngås som ellers ville ha kunnet iakttas dersom lite eller intet vann hadde være tilstede. Spaltning av ammoniakk er en annen prosess som med fordel kan utføres under anvendelse av slike fibre for fremstilling av forholdsvis rent hydrogen ved hjelp av hydrogendiffusjon. Ammoniakk synes imidlertid å beskadige nikkelfibre eller en del nikkellegeringsfibre i en viss grad og krever derfor en separat spaltning.

Det er et spesielt fordelaktig særtrekk ved fibrene ifølge oppfinnelsen at de er istand til å ta del i forskjellige kjemiske reaksjoner som finner sted på motsatte sider av fiberveggene. Dette kan være fordelaktig f.eks. når en endoterm reaksjon finner sted på den ene side av veggen under fremstilling av hydrogen som kan diffundere gjennom fiberveggen i det vesentlige uporøse, kompakte lag. Den varme som trengs for å utføre en slik reaksjon og opprettholde en egnet temperatur vil kunne oppnås f.eks. ved å tilføre den oxygenholdige gass, f.eks. luft, på den motsatte side for å sette igang en eksoterm oxydasjonsreaksjon med hydrogenet. Komplementære reaksjoner vil således kunne finne sted på motsatte sider av fiberveggene. Slike reaksjoner vil kunne befordres ennå mer ved nærvær av katalytiske materialer på de innvendige veggoverflater eller dersom materialet som utgjør fiberen, selv er katalytisk overfor én eller flere av de ønskede reaksjoner.

Anvendelsen av disse hule fibre for likevektsreaksjoner for å forskyve likevekten i en ønsket retning omfatter også en annen form for gassdiffusjon. De hule fibre er spesielt effektive

for reaksjoner som er begrenset av en likevekt og som fører til et reaksjonsbiprodukt i form av et lite molekyl, f.eks. hydrogen. Likevekten kan forskyves effektivt i produktretningen ved å fjerne dette lille molekyl. Når fibre ifølge oppfinnelsen anvendes, er det mulig å drive gassfasereaksjoner ved optimale trykk og fremdeles oppnå en ønsket omvandling. Det er likeledes mulig å benytte temperaturområder med mindre gunstige likevektskonstanter og ved hvilke uønskede bireaksjoner kan undertrykkes eller fullstendig elimineres. Prosesser som de hule fibre kan anvendes for, kan dessuten utføres under mer økonomiske arbeidsbetingelser, omfattende f.eks. regulering av reaktantkonsentrasjoner, for å oppnå forbedrede produktutbytter og omvandlinger sammenlignet med vanlige prosesser under sammenlignbare betingelser i fravær av gassdiffusjon. Ved å redusere konsentrasjonen av det lille molekyl, f.eks. hydrogen, i den gassformige blanding som reagerer, vil den samlede likevekt for den spesielle kjemiske reaksjon forskyves henimot dannelsen av ytterligere reaksjonsprodukter (omfattende hydrogen). Dette fører til at en mer fullstendig omvandling av opprinnelige reaktanter til produkter vil oppnås enn hva som ville kunne oppnås i fravær av gassdiffusjonen under lignende reaksjonsbetingelser.

For å lette en mer fullstendig forståelse av forskyvningen av likevektsreaksjonsprosesser forbedret ved hjelp av fibrene ifølge oppfinnelsen, kan det vises til britisk patentskrift nr. 1039381. Slike prosesser er utstrakt praktisert i industriell målestokk. Således produseres store mengder hydrogen ved reforming av strømmen av hydrocarboner eller metanol, ved termisk spaltning av hydrocarboner, ved delvis oxydasjonsprosesser hvori hydrocarboner tilføres, og ved omsetning av CO med vann (damp). Andre kjente gassfasereaksjoner hvori hydrogen utgjør ett av produktene praktiseres kommersielt ikke først og fremst som en metode for kommersiell fremstilling av hydrogen, men fører til at et hydrogenprodukt (i dette tilfelle kanskje bedre betegnet som "hydrogenbiprodukt") fremstilles. Således kan her nevnes spesifikke dehydrogeneringsreaksjoner, som omvandlingen av cyclohexan til benzen eller av isopentan til isopren, hvori det ønskede produkt er hydrocarbonet og hydrogen er et biprodukt. Hydrogeneringsreaksjoner kan også utføres under anvendelse av fibrene ifølge oppfinnelsen.

Et annet eksempel på en slik likevektsreaksjon er dehydrogenering av ethylbenzen til styren. Denne reaksjon finner normalt sted ved 600°C og med en omvandling av ca. 50%. Når biproduktet hydrogen fjernes ved diffusjon av hydrogen gjennom f.eks. en hul metallfiber ifølge oppfinnelsen som tillater diffusjon av hydrogen, kan reaksjonen forskyves slik at det oppnås en større produktivitet. Den hule fiber er selvfølgelig slik laget at den vil kunne motstå de høye temperaturer.

Et ytterligere eksempel på en likevektsreaksjon er dehydrogenering av propionnitril til acrylnitril. Propionnitril er et biprodukt ved fremstillingen av acrylnitril. Vanlige dehydrogeneringsmetoder ved forhøyede temperaturer fører ganske enkelt til en spaltning av propionnitrilet til uønskede produkter. En effektiv dehydrogenering kan imidlertid utføres ved homogen katalyse under anvendelse av metallkomplekser ved 175°C . Dessverre er dehydrogeneringen begrenset til en 1% omvandling. Når hydrogen fjernes ved diffusjon av hydrogen gjennom de hule fibre ifølge oppfinnelsen, vil likevekten kunne forskyves gunstig under oppnåelse av en øket omvandling.

Gassfasereaksjoner hvori hydrogen er et reaksjonsprodukt, utføres ofte i nærvær av homogene eller heterogene katalysatorer, og den spesielle reaktor som anvendes for utførelsen av den foreliggende oppfinnelse, kan fylles med katalysatormaterialer. Når f.eks. hydrogendiffusjon utføres inne i selve reaktoren under anvendelse av en fast katalysator, kan reaksjonskammeret pakkes med en fast katalysator og de hule fibre befinne seg i intim kontakt med katalysatoren slik at hydrogen vil diffundere gjennom disse straks det dannes. Det er dessuten for slike reaksjoner mulig at det uorganiske materiale, dvs. metall, selv kan fungere som katalysator eller katalysatorbæremateriale som når det forbindes med det store tilgjengelige overflateareal i fiberveggstrukturen, gir spesielt forbedrede likevektsreaksjonsprosesser.

Hydrogen som fås ved diffusjon som beskrevet ovenfor, er meget rent. Dette er spesielt ønsket.

"Brenselcelle" som anvendt heri er en betegnelse som vanligvis benyttes for en elektrokjemisk celle som er istand til å generere elektrisk energi ved elektrokjemisk forbrenning av

en brenselgass med en oxygenholdig gass. Disse celler er blitt detaljert beskrevet i litteraturen. Den nøyaktige konstruksjon og drift av disse celler utgjør ikke en del av den foreliggende oppfinnelse bortsett fra i en tilfeldig egenskap. En kortfattet beskrivelse av typen og konstruksjonen av en enkel brenselcelle antas imidlertid å være til hjelp, om ikke av vesentlig betydning, for å forstå funksjonen og betydningen av den forbedring som oppnås ved anvendelse av de hule fibre ifølge oppfinnelsen. Den enkleste brenselcelle omfatter generelt et hus, to elektroder og en elektrolytt som virker som oxygenoverførende medium. En oxyderende gass, som luft, under overatmosfærisk trykk sirkuleres på den ene side av den oxyderende elektrode, og en brenselgass, som hydrogen, sirkuleres under overatmosfærisk trykk på den ene side av den annen elektrode. En tre-faset grenseflate foreligger på hver elektrode, dvs. gass, elektrolytt og et fast materiale, hvor adsorpsjon og deadsorpsjon finner sted som genererer en elektrokjemisk kraft. Når elektrisk strøm tappes fra de to elektroder, forekommer en netto strøm av elektroner fra brenselgasselektroden via en ekstern elektrisk krets til den oxyderende gasselektrode. I overensstemmelse med den vanlige oppfatning av en ekstern elektronstrøm utgjør således den oxyderende gasselektrode den positive elektrode og brenselgasselektroden den negative elektrode. Oxygen forbrukes på den positive elektrodeoverflate og brenselgass oxyderes til forbrenningsprodukter under dannelselse av elektrisk energi, mens resten gir seg utslag i form av varme.

På Fig. 9 er vist en brenselcelle som omfatter en mantel 15 med et elektrolyttmateriale 16, f.eks. en blanding av alkali-carbonater, hvori en sylindrisk orientert bærerstruktur 17 er anbragt som bærer brensel- og oxygenelektrodeelementet vist på Fig. 8.

På Fig. 8 er vist et brensel- og oxygenelektrodeelement som inneholder en brenselektrode 1 som kan utgjøres av en for hydrogen diffunderbar hul fiber ifølge oppfinnelsen og med en i det vesentlige uporøs hud, f.eks. av en nikkel-jernlegering, og en oxygenelektrode 2 som f.eks. kan utgjøres av et sølvrør med en utvendig diameter av ca. $508\text{ }\mu\text{m}$ og en veggtykkelse av ca. $102\text{ }\mu\text{m}$, og disse elektroder opprettholdes i et visst innbyrdes forhold ved hjelp av små keramiske hylser 3.

Ifølge Fig. 9 er brensel- og oxygenelektrodeelementet viklet spiralformet rundt og båret av bærerstrukturen 17, idet innløpsenden 8 for brenselelektroden og innløpsenden 9 for oxygenelektroden er anordnet utenfor elektrolyttmaterialet og koblet til en kilde for hydrogen, f.eks. hydrocarbon-vann og methanol-vann, og til en kilde for oxygen, f.eks. luft. Utløpsendene 10 og 11 er også anordnet utenfor elektrolyttmaterialet og er forsynt med anordninger for å tillate udiffunderte gasser å strøømme ut av cellen. Ved drift av brenselcellen ved forhøyede temperaturer tilføres brenselgassen gjennom den hule fibers innløpsende 8. Hydrogen diffunderer gjennom fiberveggen og utsettes for anodereaksjonen på den overflateside som er eksponert for elektrolyttmaterialet 16. Når hydrogendannende brenselgasser anvendes, vil på grunn av utarming av hydrogen mer hydrogen fremstilles fra brenselgassen i fiberens boring etterhvert som den passerer gjennom spiralviklingen. Den hule fiber virker som anoden som elektrisk kan forbindes med en negativ ledning 5. Det bør bemerkes at hydrogenet spaltes etterhvert som det diffunderer gjennom fiberveggen. En oxygenholdig gass tilføres gjennom innløpsenden 9 og reagerer på elektrolyttmaterialets overflate, idet røret virker som katoden som kan forbindes elektrisk til en positiv ledning 6. I elektrolyttmaterialet migrerer protonene for å forbinde seg med hydroxylionene under dannelselse av vann som på grunn av den forhøyede arbeidstemperatur, dvs. 600°C , lett forlater reaksjonssonen. Elektrisk strøm strømmer gjennom ledningene 5 og 6 når cellen er i drift, og ledningene er forbundet via belastningsanordningen 7. Enkelte fordeler ved en slik celle er en høy kraft- og energitetthet og at hydrogen er tilgjengelig i aktivert tilstand. Den hule fiber virker som sin egen strømsamler, på samme måte som sølvrøret. Det forekommer intet porøsitetsproblem, og heller ikke forekommer en for sterk konsentrasjonsreduksjon av den elektriske spenning. Fiberen av f.eks. nikkel er motstandsdyktig overfor smelteelektrolytter. Det forekommer ingen Carnot-begrensning av energiomvandlingen. Den hovedsakelige ulempe ved drift av en slik brenselcelle er at det er nødvendig å anvende høye arbeidstemperaturer.

De hule fibre ifølge oppfinnelsen omfattende metaller hvorigjennom hydrogen kan diffundere og som har et i det vesentlige

uporøst, kompakt lag, er spesielt anvendbare for slike brenselceller.

Forskere innen brenselcelleområdet har anvendt både porøse og uporøse hydrogendiffusjonsmembraner som hydrogen-elektrode eller brenselelektrode. Således er i US patentskrift nr. 3092517 bruk av en tynn, uporøs palladium-sølvlegering-membran beskrevet som hydrogendiffusjonselektroden. Likeledes er i US patentskrift nr. 3332806 bruk av tynne palladium-sølvlegeringfolier båret av gull-nikkelgitterbærermaterialer beskrevet. I US patentskrifter nr. 3266263 og nr. 3303055 er porøse brenselcelleelektroder med varierende porøsitet gjennom elektrodene beskrevet. Disse sistnevnte elektroder har en plan konstruksjon. Mer nylig er i US patentskrift nr. 3981749 en plan gassdiffusjons-elektrode beskrevet som har varierende porøsitet gjennom sin struktur som er dannet av et bindemiddel, og et materiale, som grafitt, nikkeloxyd eller aluminiumoxyd eller et lignende materiale, er anordnet på elektrolyttsiden av elektroden med høy porøsitet. De hule fibre beskrevet heri representerer vesentlige forbedringer sammenlignet med disse anstrengelser.

Den enkle påføring av spesielle katalysatormaterialer, dersom slike skulle være nødvendige, på den innvendige overflate av veggen av den hule fiber kan gjøre det mulig å anvende mindre mengder av edelmetallkatalysatorer. Dessuten vil den hule metallfiber kunne fremstilles av nikkel eller kobolt, slik at overflatene lett vil kunne modifiseres kjemisk for å oppnå katalysatoraktivitet. En annen anvendelse av de hule fibre ifølge oppfinnelsen er ved bruk av luft for tilførsel av oxygen til brenselcellen. For slike oxygenelektroder er det ønsket å ha et stort diffusjonsoverflateareal, å separere oxygenet fra nitrogenet og carbondioxydet (for å hindre utfelling av elektrolytt-carbonater), å ha en katalytisk overflate for oxydasjon eller reduksjon av oxygenet, å utvide bruksområdet for separerings-systemet til det temperaturområde som er anvendbart for oxygen-elektroden, og å tilveiebringe en strømmoppsamlende overflate for elektroden.

Alle disse mål kan oppnås med de hule fibre ifølge oppfinnelsen. Det katalytiske element vil kunne tilveiebringes på fiberens overflate eller det vil kunne, dersom dette er

økonomisk, anvendes gjennom hele fiberen. Dessuten tilveiebringes en overflate for å forbedre oxygenseparatoringsprosessen. Denne overflate vil kunne utgjøres av det samme metall som katalysatoren i det kompakte lag, eller den vil kunne utgjøres av et egnet metall eller av et egnet polymermateriale anbragt på fiberen etter at den er blitt dannet.

Ifølge en metode vil luft kunne sirkuleres inn i fiberens boring. En del oxygen vil diffundere gjennom det i det vesentlige uporøse, kompakte lag til utsiden av fiberen, og det gjenværende nitrogen og carbondioxyd vil kunne fjernes fra fiberboringen. En svak utarming av oxygen vil forekomme i luftstrømmen som passerer gjennom den hule fibers boring. Metallet som utgjør den hule fiber for oxygenelektroden, f.eks. sølv, vil gjøre det mulig å anvende elektroden ved temperaturer utover de temperaturer som hule polymerfibre vil kunne anvendes ved. Sølv og platina kan anvendes som katalysatorer i denne elektrode. Den beskrevne oxygenelektrode vil også kunne anvendes i en brenselcelle, som en methanol-oxygen-celle.

En forholdsvis særpregget anvendelse av fibre ifølge oppfinnelsen med et i det vesentlige uporøst, kompakt lag er for natrium-svovelbatteriet. I dette batteri skiller tynnveggede, faste elektrolytter, som β -aluminiumoxyd, natriumet fra svovelet, og det har vist seg at slike batterier er teknisk brukbare. β -aluminiumoxyd anvendt som det sintrerbare, uorganiske materiale for fibrene ifølge oppfinnelsen utgjør utmerkede faste elektrolytter for slike batterier.

Oppfinnelsen er nærmere beskrevet ved hjelp av de nedenstående eksempler.

Eksempel 1

599 g hematitt (Fe_2O_3), 500 g magnetitt (Fe_3O_4) og 212,1 g av en acrylnitrilcopolymer (ca. 93% acrylnitril og ca. 7% vinylacetat) ble intimt blandet i en stavmølle i 10 timer. Hematitten og magnetitten hadde en gjennomsnittlig partikkelstørrelse av hhv. ca. $1\text{ }\mu\text{m}$ og $0,7\text{ }\mu\text{m}$. 850 cm^3 dimethylacetamid og $0,5\text{ cm}^3$ av et fuktemiddel, nærmere bestemt sorbitanmonopalmitat ("Tween 40"), ble blandet og avkjølt til $+10^\circ\text{C}$ og fylt i et stort blandeapparat av typen Waring (modell nr. 1112). Blandingen av oxyd og polymer ble overført til blandeapparatet

og rørt inn for hånd under oppnåelse av en forholdsvis jevn blanding. Blandingen ble avkjølt til $+10^{\circ}\text{C}$ for å redusere oppløsningsmidlets oppløsningsevne og for å dispergere polymeren mekanisk slik at bare en liten del av polymeren ble oppløst. Blandeapparatet ble satt på høy hastighet, hvorved oxydet ble ytterligere blandet og polymeren fullstendig oppløst. Blandeapparatet ble stengt av da en temperatur av ca. $42,5^{\circ}\text{C}$ var blitt nådd, som fastslått ved hjelp av et termoelement i blandingen. Varmen for å oppnå denne temperaturstigning ble tilført ved omvandling av mekanisk energi. Under blandeperioden ble et vakuum av ca. 56 cm Hg opprettholdt over innholdet i blandeapparatet for å minske mengden av oppfanget luft i blandingen. Den erholdte blanding var en oppløsning av acrylnitrilkopolymeren inneholdende en jevn dispersjon av hematitt- og magnetittpartikler.

Denne blanding ble overført til dopekjelen i en spinnelinje med en spinndyse neddykket i et koaguleringsbad. Blandingen ble her utsatt for et vakuum av ca. 56 cm Hg i 0,5 time. Den ble derefter satt under trykk opp til $2,4 \text{ kp/cm}^2$ i 0,25 time. En drevpumpe (av typen "Zenith", størrelse nr. 1, herefter betegnet som en 1-kapasitetspumpe) som roterte med 8,0 opm, avgav $4,6 \text{ cm}^3$ av blandingen pr. minutt. Blandingen ble filtrert gjennom en filtreringsstabel som hadde en sluttsikt på 120 mesh av rustfritt stål. Den filtrerte blanding kom inn i en spinndyse for hule fibre og med en utvendig diameter av ca. $559 \mu\text{m}$. Senterpinnen som hadde en utvendig diameter av $240 \mu\text{m}$ og en innvendig diameter av $152 \mu\text{m}$, avgav vann for innvendig koagulering i en mengde av 2 cm^3 pr. minutt gjennom senterpinnens kapillarrør. Den ekstruderte fiber ble utvendig koagulert i et koaguleringsbad som ble holdt ved 30°C . Blandingens temperatur i dopekjelen var høyere enn temperaturen i koaguleringsbadet. Dette inneholdt 50 volum% av dimethylacetamid og vann.

Fiberen ble viklet opp på en første sylinder med en hastighet av 15 m/min og ble ført videre gjennom prosessen i det vesentlige med den samme hastighet. Etter at den hadde forlatt prosessen, ble den foreløbige fiber viklet opp på en spole under anvendelse av et oppviklingsapparat av typen "Leesona". Spolen fra spinnelinjen ble anbragt ved innløpssiden for et ovnsomvandlingssystem. En del av den foreløbige fiber på denne

spole ble innført i ovnen og omvandlet ved 1100°C . Reduserende gasser ble tilført gjennom ovnens utløpsende i en mengde av 15 l/min. Den reduserende gass inneholdt ca. 88,2% hydrogen, 6,7% metan og 5,1% carbonmonoxyd.

Den erholdte jernfiber hadde en radialt anisotropisk veggstruktur med innvendig hulromsvolum og med en utvendig diameter av ca. $572\text{ }\mu\text{m}$ og en innvendig diameter av ca. $173\text{ }\mu\text{m}$.

Fiberveggstrukturen var sterkt sprukket ved den innvendige omkretssone.

Eksempel 2

1000 g sort nikkel (2)-oxyd, dvs. et nikkeloxyd som selges under handelsnavnet "Fisher N-66", ble blandet med 800 cm^3 dimethylacetamid og $1,2\text{ cm}^3$ "Tween" (fuktemiddel). Blandingen ble godt blandet, og agglomerater av oxydet ble brutt opp i et blandeapparat av typen Waring i 0,5 time. Innholdet i blandeapparatet ble avkjølt til $+10^{\circ}\text{C}$. 205 g av en acrylnitrilkopolymer (ca. 93% acrylnitril og ca. 7% vinylacetat) ble tilsatt til blandeapparatet og på forhånd blandet for hånd for derved å fukte polymeren godt og danne en forholdsvis jevn blanding. Blandeapparatet ble satt på høy hastighet, hvorved oxydet ble ytterligere blandet og polymeren fullstendig oppløst. Blandeapparatet ble slått av da temperaturen nådde ca. 65°C , bestemt ved hjelp av et termoelement i blandingen. Varmen for temperaturøkningen ble tilført ved omvandling av mekanisk energi. Under blandeperioden ble et vakuum av ca. 56 cm Hg oppretthold over innholdet i blandeapparatet for å minske den innesluttete luftmengde i blandingen. Den erholdte blanding var en oppløsning av acrylnitrilkopolymeren inneholdende en fin dispersjon av nikkeloxydpartikler.

Denne blanding ble overført til dopekjelen i en spinne- linje med en spinndyse neddykket i et koaguleringsbad. Blandingen ble utsatt for et vakuum av ca. 56 cm Hg i 0,5 time. Den ble derefter satt under trykk opp til $2,4\text{ kp/cm}^2$ i 0,5 time. En l-kapasitetspumpe som roterte med 12 opm avga $7,0\text{ cm}^3$ av blandingen pr. minutt. Blandingen ble filtrert gjennom en stabel med en sluttsikt på 160 mesh av rustfritt stål. Den filtrerte blanding kom inn i en spinndyse for hule fibre og med en utvendig diameter av ca. $1067\text{ }\mu\text{m}$ og en innvendig pinne med en

utvendig diameter av ca. $711\text{ }\mu\text{m}$ og en innvendig diameter av ca. $406\text{ }\mu\text{m}$. Vann ble anvendt som det innvendige koaguleringsmiddel og strømmet gjennom senterpinnen i en mengde av $0,62\text{ m}^3/\text{min}$. Den oppnådde ekstruderte fiber ble utvendig koagulert i et koaguleringsbad av 45 volum% dimethylacetamid og 55 volum% vann holdt ved en temperatur av 27°C . Blandingens temperatur i dopekjelen var høyere enn temperaturen i koaguleringsbadet. Fiberen ble viklet opp på en første sylinder med en hastighet av 6 m/min og ble vasket med vann på en annen sylinder etter strekking (2,5 ganger) i kokende vann mellom den annen og tredje sylinder. Fiberen ble relaxert i et forhold av 0,8 mellom den tredje og fjerde sylinder. Fiberen ble tilslutt viklet opp på en spole med en hastighet av 12 m/min under anvendelse av et oppviklingsapparat av typen Leeson.

Den foreløbige fiber ble etter at den var blitt tørket på spolen, anbragt ved innløpssiden for en omvandlingsovn. En del av den foreløbige fiber på spolen ble innført i ovnen og omvandlet ved 1100°C . Reduserende gasser ble tilført gjennom ovnens utløpsende i en mengde av 14 l/min . Den reducerende gass besto av 1,9% CO, rest hydrogen. Både den foreløbige fiber og nikkelfiberen hadde en radialt anisotropisk veggstruktur med innvendig hulromsvolum og med et kompakt lag på fiberens utvendige overflate. Fiberen hadde en utvendig diameter av ca. $663\text{ }\mu\text{m}$ og en innvendig diameter av ca. $203\text{ }\mu\text{m}$.

Eksempel 3

En blanding av 500 g hematitt (Fe_2O_3), 500 g nikkel (II)-oxyd og 250 g av en acrylnitrilkopolymer (ca. 93% acrylnitril og ca. 7% vinylacetat) ble blandet i en stavmølle over natten. En blanding av 800 cm^3 dimethylacetamid og $1,2\text{ cm}^3$ av et fuktemiddel ("Tween 40") ble avkjølt til $+10^{\circ}\text{C}$ i et stort blandeapparat av typen Waring. Blandingen av oxyder og polymer ble overført til blandeapparatet og rørt inn for hånd for å oppnå en forholdsvis jevn blanding. Blandeapparatet ble satt på høy hastighet, hvorved oxydet ble ytterligere blandet og polymeren fullstendig oppløst. Blandeapparatet ble slått av da temperaturen i blandingen nådde ca. $42,5^{\circ}\text{C}$. Under blandeperioden ble et vakuum av ca. 56 cm Hg opprettholdt over innholdet i blandeapparatet for å minske mengden av oppfanget luft

i blandingen. Den erholdte blanding var oppløsning av acrylnitrilkopolymeren inneholdende en fin dispersjon av nikkel- og jernoxydpartiklene.

Blandingen ble overført til dopekjelen i en spinne- linje med en spinndyse neddykket i et koaguleringsbad. Blandingen ble her utsatt for et vakuum av ca. 56 cm Hg i 0,5 time og derefter satt under et trykk av opp til $2,4 \text{ kp/cm}^2$ i 0,5 time. En l-kapasitetspumpe som roterte med 12,0 opm avga $7,0 \text{ cm}^3$ av blandingen pr. minutt. Blandingen ble filtrert gjennom en filterstabel med en sluttsikt på 120 mesh av rustfritt stål. Den filtrerte blanding ble ekstrudert i form av en hul fiber gjennom en spinndyse med en utvendig diameter av ca. $635 \mu\text{m}$ og en sentralt anordnet hul pinne med en utvendig diameter av $254 \mu\text{m}$ og en innvendig diameter av $152 \mu\text{m}$. Vann ble anvendt som det innvendige koaguleringsmiddel og strømmet i en mengde av $5,0 \text{ cm}^3/\text{min}$ gjennom senterpinnen. Fiberen ble koagulert i et koaguleringsbad av 50 volum% dimethylacetamid og 50 volum% vann holdt ved 27°C . Blandingens temperatur i dopekjelen var høyere enn temperaturen i koaguleringsbadet.

Fiberen ble tatt opp på den første sylinder med en hastighet av 6 m/min og ble vasket med koaguleringsbadblanding. Fiberen ble også vasket med vann på en annen sylinder, fulgt av strekking 2,5 ganger i kokende vann mellom den annen og tredje sylinder. Fiberen ble laksert med et forhold på 0,8 mellom den tredje og fjerde sylinder og viklet opp på en spole med en hastighet av 12 m/min under anvendelse av et oppviklingsapparat av typen Leesona. Etter at den var blitt tørket på spolen, ble den foreløbige fiber anbragt ved innløpssiden av en omvandlings-ovn. En del av den foreløbige fiber på spolen ble innført i ovnen og omvandlet ved 1100°C . Reduserende gasser ble innført gjennom ovnens utløpsende i en mengde av 14 l/min. Den reduserende gass besto av 1,9% CO, rest hydrogen. Både den foreløbige fiber og nikkellegeringsfiberen hadde en radialt anisotropisk veggstruktur med innvendig hulromsvolum og med et kompakt lag på fiberens utvendige overflate. Nikkellegeringsfiberen hadde en utvendig diameter av ca. $559 \mu\text{m}$ og en innvendig diameter av ca. $173 \mu\text{m}$.

Eksempel 4

128,8 g natriumsilikat (vannfritt), 28,8 g siliciumdioxyd og 40,6 g kalsiumoxyd ble blandet i 600 cm³ dimethylacetamid.

Blandingen ble godt blandet og agglomeratene brutt istykker i et blandeapparat av typen Waring i 0,5 time. Innholdet i blandeapparatet ble derefter avkjølt til +10°C. 135,9 g av en acrylnitrilkopolymer (ca. 93% acrylnitril og ca. 7% vinylacetat) ble tilsatt til blandeapparatet og blandet for hånd for å oppnå en forholdsvis jevn blanding.

Blandeapparatet ble satt på høy hastighet, hvorved oxydet ble ytterligere blandet og polymeren fullstendig oppløst. Blandeapparatet ble slått av da temperaturen i blandingen nådde 100°C. Under blandingen ble et vakuum av ca. 56 cm Hg opprettholdt over innholdet i blandeapparatet for å minske mengden av oppfanget luft i blandingen.

Den oppnådde blanding var en oppløsning av acrylnitrilkopolymeren inneholdende en fin dispersjon av natriumsilikatet, siliciumdioxydet og kalsiumoxydpartiklene.

Blandingen ble overført til dopekjelen i en spinnelinje. Blandingen ble her utsatt for et vakuum av ca. 56 cm Hg i 0,5 time, og den ble derefter satt under trykk opp til 2,4 kp/cm² for spinning med en spinndyse som var neddykket i et koaguleringsbad. En l-kapasitetspumpe som roterte med 25 opm avga 14,6 cm³ av blandingen pr. minutt. Blandingen ble filtrert gjennom en grov sikt på 80 mesh. Den filtrerte blanding kom inn i en hul fiberspinndyse med en utvendig diameter av ca. 1321 µm og en hul senterpinne med en utvendig diameter av 889 µm og en innvendig diameter av 584 µm. Vann ble anvendt som det innvendige koaguleringsmiddel og strømmet i en mengde av 3,1 cm³/min gjennom senterpinnen. Fiberen ble koagulert i et koaguleringsbad av 45 volum% dimethylacetamid og 45 volum% vann holdt ved 27°C. Temperaturen til blandingen i dopekjelen var høyere enn temperaturen i koaguleringsbadet. Spinningen var periodevis, men prøver av foreløbige fibre ble oppnådd som hadde en radialt anisotropisk veggstruktur med innvendig hulromsvolum. En seksjon av den foreløbige fiber ble ledet gjennom en ovn ved 1100°C i 8 minutter i

en nitrogenatmosfære. Seksjonen av den foreløbige fiber ble sort, antagelig på grunn av tilstedeværelsen av carbonpartikler. Denne fiberprøve ble derefter oppvarmet i nærvær av luft ved 1000°C i 1 time. Den erholdte seksjon av hul glassfiber var hård og kontinuerlig og med en radialt anisotropisk veggstruktur med innvendig hulromsvolum og med et kompakt lag på fiberens utvendige overflate. Fiberen hadde en utvendig diameter av ca. $1311\text{ }\mu\text{m}$ og en innvendig diameter av ca. $1048\text{ }\mu\text{m}$.

Eksempel 5

En blanding av 920 g nikkel (II)-oxyd ("Fisher N-66"), 80 g magnetitt (Fe_3O_4) og 800 cm^3 dimethylacetamid ble fylt i en kulemølle som inneholdt stålkuler. Kulemøllen ble drevet inntil disse materialer var blitt godt blandet og agglomeratene og andre store partikler i det vesentlige var brutt istykker. Blandingen ble avkjølt til ca. $+10^{\circ}\text{C}$ og filtrert gjennom en Buckner-trakt under anvendelse av et fint filtreringsmedium av en filtreringsduk av 100% nylon "Style No. W.N.H.-Y 7MO-PD8" ("Feon"). Stålkulene ble fraskilt gjennom en stor sikt som var anbragt over Buckner-trakten. Filterduken fjernet eventuelle store partikler eller agglomerater som ikke var blitt brutt istykker under behandlingen i kulemøllen.

Avløpet fra filteret strømmet direkte fra trakten inn i et stort blandeapparat av typen Waring. 204,8 g av en kopolymer av acrylnitril (ca. 93% acrylnitril og 7% vinylacetat) ble tilsatt til blandeapparatet og forblandet for å oppnå en forholdsvis jevn blanding. (Oppløsningsmidlet var blitt avkjølt for å muliggjøre forblanding av polymeren uten at den ble oppløst). Blandeapparatet gjorde at oxydene ble ytterligere blandet og at polymeren ble oppløst. Blandingen ble avsluttet da temperaturen nådde 75°C , målt ved hjelp av et termoelement som var neddykket i blandingen. Varmen for temperaturøkningen ble tilført ved omvandling av mekanisk energi under blandingen. Under denne blandeperiode ble et vakuum av ca. 56 cm Hg opprettholdt over innholdet i blandeapparatet for å minske mengden av oppfanget gass i blandingen. Den oppnådde blanding var en oppløsning av acrylnitrilkopolymeren inneholdende en jevn dispersjon av oxydpartiklene.

Denne blanding ble straks overført til dopekjelen i

en spinnelinje med en spinndyse neddykket i et koaguleringsbad. Blandingen ble utsatt for et trykk av $4,2 \text{ kp/cm}^2$, og pumpingen ble påbegynt. En l-kapasitetspumpe som roterte med 6,0 opm avleverte $3,5 \text{ cm}^3$ av blandingen pr. minutt. Blandingen ble filtrert i linjen gjennom en stabel med en sluttsikt av stål på 400 mesh. Den filtrerte blanding kom inn i en spinndyse for å danne den hule fiber. Spinndysen hadde en utvendig diameter av ca. $711 \mu\text{m}$ og en senterpinne med en utvendig diameter av ca. $457 \mu\text{m}$ og en innvendig diameter av $254 \mu\text{m}$. Det innvendige koaguleringsmiddel som var vann med en temperatur av 22°C strømmet i en mengde av $0,76 \text{ cm}^3/\text{min}$ gjennom senterpinnen. Koaguleringsbadet som hadde en temperatur av 18°C , inneholdt 65 volum% dimethylacetamid og 35 volum% vann. Blandingens temperatur i dopekjelen var høyere enn temperaturen i koaguleringsbadet. Etter at fiberen hadde passert gjennom koaguleringsbadet, ble den tatt på en første sylinder med en hastighet av 6 m/min. Den ble vasket på denne sylinder med en oppløsning fra koaguleringsbadet (som ytterligere hjelp med koaguleringsprosessen). Fiberen ble vasket med avionisert vann på en annen sylinder. Fiberen ble derefter strukket 2,5 ganger mellom den annen og tredje sylinder i et strekkebad som inneholdt kokende vann. Etter strekkingen ble fiberen relaxert (anløpt) med et forhold av 0,8 mellom den tredje sylinder og den fjerde sylinder. Fiberen ble tilslutt viklet opp med en hastighet av 12 m/min på en spole under anvendelse av et oppviklingsapparat av typen Leesona. Den foreløbige, hule polymerfiber hadde en utvendig diameter av ca. $643 \mu\text{m}$ og en innvendig diameter som tilnærmet var 0,5 av denne verdi.

Spolen som inneholdt den foreløbige fiber, ble i en beholder neddykket i ca. 18 timer i en konstant strøm av ferskt, avionisert vann. Etter tørking i luft med værelsetemperatur, ca. 25°C , og en relativ fuktighet av 50% i 25 timer ble spolen anbragt ved innløpssiden av en omvandlingsovn. Fiberen ble viklet av fra spolen i en beholder for vann før dosering og dampbehandling. Fiberen ble derefter ført inn i ovnen ved hjelp av et transportbelte via en liten kanalåpning. Ovnstemperaturen var 1080°C , og til ovnen ble 7,6 liter av en gass tilført pr. minutt med en sammensetning av ca. 34,4% hydrogen, 0,9% carbonmonoxyd og 64,7% nitrogen. Omvandlingstiden for denne behandling

var 8 minutter ved arbeidstemperaturen.

Den oppnådde nikkel-jernlegeringsfiber hadde, på samme måte som den foreløbige fiber, en veggstruktur med et radiaalt anisotropisk innvendig hulromsvolum og en hud på den utvendige overflate. Fiberen var seig og duktil. Fiberen hadde en utvendig diameter av ca. $381\text{ }\mu\text{m}$ og en innvendig diameter av ca. $203\text{ }\mu\text{m}$.

Ved et forsøk med en reformergass som inneholdt ca. 37% hydrogen og 51% vanndamp idet de øvrige andeler av gassen besto av små mengder carbonmonoxyd, carbondioxyd og methan, ble det ved forskjellige temperaturer funnet en gjennomtrengningshastighet for hydrogen som er gjengitt i den nedenstående tabell.

Tabell

<u>Temperatur</u> (°C)	<u>Gjennomtrengningshastighet</u> [cm ³ (STP)/cm ² -sek-(cmHG) ^{0,5}]
700	$1,2 \times 10^{-3}$
750	$1,7 \times 10^{-3}$
800	$2,2 \times 10^{-3}$
855	$3,0 \times 10^{-3}$

Eksempel 6

En blanding av 264 g β -aluminiumoxyd (kalsinert "XB-2, Superground") og 600 cm³ dimethylacetamid ble fylt i en kulemølle som inneholdt keramiske kuler. Blandingen ble malt i ca. 100 timer for å blande bestanddelene godt med hverandre og for å bryte istykker agglomerater. Innholdet i kulemøllen ble derefter overført til et stort blandeapparat av typen Waring etter at de keramiske kuler var blitt fraskilt. Innholdet i blandeapparatet ble avkjølt til -10°C og en acrylnitrilkopolymer (ca. 87% acrylnitril, ca. 7% vinylacetat og ca. 6% vinylbromid) ble tilsatt sammen med 0,6 cm³ av et fuktemiddel ("Tween 40"). Den oppnådde oppslemning ble avkjølt for at kopolymeren skulle kunne forblendes uten at den ble oppløst. Blandeapparatet bevirket en ytterligere blanding av β -aluminiumoxydet og opp-

løsning av polymeren. Blandingen var avsluttet da en temperatur på 65°C var blitt nådd. Varmen for temperaturøkningen ble tilført ved omvandling av mekanisk energi under blandingen. Under blandingen ble et vakuum opprettholdt over innholdet i blanderapparatet for å minske mengden av oppfanget gass i blandingen. Den erholdte blanding var en oppløsning av acrylnitrilkopolymeren inneholdende en jevn dispersjon av β -aluminiumoxydpartiklene.

Denne blanding ble overført til dopekjelen i en spinne- linje med en spinndyse neddykket i et koaguleringsbad. Blandingen ble utsatt for et trykk av $4,5 \text{ kp/cm}^2$, og pumpingen ble påbegynt. En l-kapasitetspumpe avleverte blandingen i en mengde av $7,0 \text{ cm}^3/\text{min}$. Blandingen ble filtrert gjennom et 60 mesh filter som var anordnet i linjen. Den filtrerte blanding kom inn i en spinndyse for å danne en hul fiber. Spinndysen hadde en utvendig diameter av ca. $1067 \mu\text{m}$ og en senterpinne med en utvendig diameter av ca. $711 \mu\text{m}$ og en innvendig diameter av ca. $406 \mu\text{m}$. Den innvendige koaguleringsvæske som var vann med en temperatur av 22°C , strømmet i en mengde av $3,0 \text{ cm}^3/\text{min}$ gjennom senterpinnen. Koaguleringsbadet var en blanding av 50 volum% dimethylacetamid og 50 volum% vann med en temperatur av 21°C . Blandingens temperatur i dopekjelen var høyere enn temperaturen i koaguleringsbadet. Den koagulerte fiber ble tatt opp på en første sylinder med en hastighet av 6 m/min og vasket med koaguleringsbadoppløsningen som bidro ytterligere til koaguleringen. Fiberen ble vasket med avionisert vann på den annen sylinder. Fiberen ble strukket 2,5 ganger i kokende vann mellom den annen og den tredje sylinder. For å øke seigheten ble fiberen relaxert med et forhold av 0,8 i kokende vann mellom den tredje og den fjerde sylinder. Fiberen ble tilslutt viklet opp med en hastighet av 12 m/min på en spole under anvendelse av et oppviklingsapparat av typen Leesona. En del av den erholdte fiber ble neddykket over natten i en 10%-ig natriumcarbonatoppløsning og tørket i en tørkeovn ved ca. 65°C og under et vakuum av ca. 56 cm Hg i ca. 2 timer. En seksjon av denne tørkede foreløbige fiber ble dekket med aluminiumoxydpulver og oppvarmet under nitrogen til 1750°C og holdt ved denne temperatur i 1 time. Den erholdte hule fiber som omfattet β -aluminiumoxyd, og den foreløbige fiber hadde en radialt anisotropisk veggstruktur med innvendig hulromsvolum og med et kompakt lag på fiberens ut-

vendige overflate. Fiberen hadde en utvendig diameter av ca. 599 μm og en innvendig diameter av ca. 318 μm .

Eksempel 7

292 g atomisert aluminiumpulver (kvalitet 1-131) og 204,8 g av en kopolymer av acrylnitril (ca. 93% acrylnitril og ca. 7% vinylacetat) ble dispergert for hånd i 800 cm^3 dimethylacetamidoppløsningsmiddel som på forhånd var blitt avkjølt til $+10^\circ\text{C}$. En god blanding av aluminiumpulveret og oppløsning av kopolymeren ble utført i et blandeapparat av typen Waring inntil en sluttemperatur av 70°C ble nådd. Varmen for temperaturøkningen ble tilført ved omvandling av mekanisk energi under blandingen. Den erholdte blanding ble overført fra blandeapparatet til dopekjelen i en spinnelinje med en hul fiberspinn-dyse neddykket i et koaguleringsbad. En -kapasitetspumpe avleverte 7,0 cm^3 av blandingen pr. minutt til en spinndyse. Spinn-dysen hadde en utvendig diameter av ca. 1829 μm og en senterpinne med en utvendig diameter av 1245 μm og en innvendig diameter av 838 μm . Det innvendige koaguleringsfluidum som ble tilført til senterpinnen, var vann med en temperatur av ca. 25°C . Koaguleringsbadet var en blanding av 65 volum% dimethylacetamid og vann med en temperatur av 18°C . Blandingens temperatur i dopekjelen var høyere enn temperaturen i koaguleringsbadet. Den koagulerte fiber ble fra koaguleringsbadet tatt opp på en første sylinder med en hastighet av 6 m/min og ble vasket med koaguleringsbadoppløsningen for ytterligere å befordre koaguleringen. Fiberen ble vasket med avionisert vann på den annen sylinder. Fiberen ble derefter strukket 2,5 ganger i kokende vann mellom den annen og den tredje sylinder. Fiberen ble derefter anløpt med et forhold av 0,8 i kokende vann mellom den tredje og den fjerde sylinder. Prøver av den erholdte foreløbige hule fiber ble tatt fra den fjerde sylinder. Disse ble undersøkt mikroskopisk og viste seg å ha en radialt anisotropisk veggstruktur med innvendig hulromsvolum.

En prøve av den foreløbige fiber ble anbragt i en rørovn og oppvarmet til 1000°C i nærvær av luft. Prøven ble derefter holdt ved denne temperatur i 2 timer. Etter at fiberen var blitt avkjølt, ble den erholdte hule aluminiumoxydfiber undersøkt, og den viste seg også å ha en radialt anisotropisk

veggstruktur med innvendig hulromsvolum. Fiberen hadde en
utvendig diameter av ca. 823 μm og en innvendig diameter av ca.
404 μm .

P a t e n t k r a v

Patent 791618

1. En i det vesentlige uorganisk, monolittisk, hul fiber, k a r a k t e r i s e r t v e d at den har en radialet anisotropisk veggstruktur med innvendig hulromsvolum.
2. Fiber ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at den har et innvendig hulromsvolum av 15-95%.
3. Fiber ifølge krav 1 eller 2, k a r a k t e r i s e r t v e d at den har et innvendig hulromsvolum i den ytre omkretssone av 10-35% og et innvendig hulromsvolum i den innvendige omkretssone av 75-95%.
4. Fiber ifølge krav 1-3, k a r a k t e r i s e r t v e d at den har en utvendig diameter av opp til 2000 μ m.
5. Fiber ifølge krav 1-4, k a r a k t e r i s e r t v e d at den har en utvendig diameter av 50-700 μ m.
6. Fiber ifølge krav 1-5, k a r a k t e r i s e r t v e d at den har et kompakt lag.
7. Fiber ifølge krav 6, k a r a k t e r i s e r t v e d at det kompakte lag omfatter en hud på fiberens utvendige overflate.
8. Fiber ifølge krav 7, k a r a k t e r i s e r t v e d at huden er i det vesentlige uporøs.
9. Fiber ifølge krav 6, k a r a k t e r i s e r t v e d at det kompakte lag omfatter en hud på fiberens innvendige overflate.
10. Fiber ifølge krav 9, k a r a k t e r i s e r t v e d at huden er i det vesentlige uporøs.
11. Fiber ifølge krav 6, k a r a k t e r i s e r t v e d at det kompakte lag ligger inne i fiberveggen.
12. Fiber ifølge krav 11, k a r a k t e r i s e r t v e d at det kompakte lag i fiberveggen er i det vesentlige uporøst.
13. Fiber ifølge krav 4, k a r a k t e r i s e r t v e d at den har en veggtykkelse av 20-300 μ m.
14. Fiber ifølge krav 1-13, k a r a k t e r i s e r t v e d at den omfatter en metall.

15. Fiber ifølge krav 14, k a r a k t e r i s e r t v e d at metallet er nikkel eller en nikkellegering.
16. Fiber ifølge krav 15, k a r a k t e r i s e r t v e d at metallet er en nikkellegering som omfatter nikkel og jern.
17. Fremgangsmåte ved fremstilling av en hul fiber ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d de trinn at det
- (a) fremstilles en oppløsning av en organisk, fiberdannende polymer som i jevnt dispergert tilstand inneholder et sintrerbart, uorganisk materiale,
 - (b) polymeroppløsningen som inneholder det uorganiske materiale, ekstruderes gjennom en hul fiberspinndyse,
 - (c) en foreløbig hul polymerfiber som inneholder det uorganiske materiale, dannes med en radialt anisotropisk veggstruktur med innvendig hulromsvolum,
 - (d) den foreløbige hule polymerfiber behandles for å fjerne den organiske polymer, og
 - (e) det erholdte uorganiske materiale sintres, forutsatt at trinnene (d) og (e) utføres under slike betingelser at en radialt anisotropisk veggstruktur med innvendig hulromsvolum opprettholdes i den hule fiber.
18. Fremgangsmåte ifølge krav 17, k a r a k t e r i s e r t v e d at det som uorganisk materiale som er jevnt dispergert i polymeroppløsningen, anvendes en metallforbindelse som reduseres til elementært metall før eller under sintringen.
19. Fremgangsmåte ifølge krav 18, k a r a k t e r i s e r t v e d at det anvendes en metallforbindelse som utgjøres av et metalloxyd.
20. Fremgangsmåte ifølge krav 19, k a r a k t e r i s e r t v e d at det anvendes et metalloxyd som utgjøres av nikkeloxyd eller av en blanding av nikkeloxyd og et oxyd av et metall som er istand til å danne en nikkellegering.
21. Fremgangsmåte ifølge krav 20, k a r a k t e r i s e r t v e d at det som metalloxyd som er istand til å danne en nikkellegering, anvendes jernoxyd.
22. Fremgangsmåte ifølge krav 17-21, k a r a k t e r i s e r t v e d at polymeroppløsningen som inneholder det uorganiske

materiale, ekstruderes direkte i et koaguleringsbad.

23. Fremgangsmåte ifølge krav 17-21, k a r a k t e r i s e r t v e d at et fluidum som utgjør et koaguleringsmiddel, injiseres i fiberens boring etterhvert som den ekstruderes.

24. Fremgangsmåte ifølge krav 17-21, k a r a k t e r i s e r t v e d at den foreløbige hule polymerfiber fremstilles med et kompakt lag.

25. Fremgangsmåte ifølge krav 24, k a r a k t e r i s e r t v e d at den hule fiber fremstilles med et kompakt lag som omfatter en hud på fiberens utvendige overflate.

26. Fremgangsmåte for å diffundere hydrogen gjennom en uporøs metallbarriere som hydrogen kan diffundere gjennom, k a r a k t e r i s e r t v e d at en monolittisk, hul metallfiber som hydrogen kan diffundere gjennom og som har en radialt anisotropisk veggstruktur med innvendig hulromsvolum og et i det vesentlige uporøst, kompakt lag, anvendes som den uporøse metallbarriere som hydrogen kan diffundere gjennom.

27. Fremgangsmåte ifølge krav 26, k a r a k t e r i s e r t v e d at metallet i den hule fiber utgjøres av nikkel eller en nikkellegering.

28. Fremgangsmåte ifølge krav 27, k a r a k t e r i s e r t v e d at metallet er en nikkellegering som inneholder nikkel og jern.

29. Fremgangsmåte ifølge krav 26-28, k a r a k t e r i s e r t v e d at hydrogenet diffunderer fra en gassblanding fra en likevektsreaksjon.

30. Fremgangsmåte ifølge krav 29, k a r a k t e r i s e r t v e d at hydrogenet diffunderer gjennom den hule fiber fra en gassblanding fra en reformingreaksjon for metanol-vann og som fører til at hydrogen dannes.

31. Fremgangsmåte ifølge krav 29, k a r a k t e r i s e r t v e d at hydrogenet diffunderer gjennom den hule fiber fra en gassblanding fra en reformingreaksjon for hydrocarbon-vann og som fører til at hydrogen dannes.

32. Fremgangsmåte ifølge krav 26-28, k a r a k t e r i s e r t v e d at hydrogendiffusjonen finner sted i en brenselcelle.

33. Hydrogendiffusjonscelle med en uporøs barriere som hydrogen kan diffundere gjennom, k a r a k t e r i s e r t v e d at den uporøse barriere som hydrogen kan diffundere gjennom, utgjøres av monolittiske, hule metallfibre som hydrogen kan diffundere gjennom og som har en radialt anisotropisk veggstruktur med innvendig hulromsvolum og et i det vesentlige uporøst, kompakt lag.

34. Hydrogendiffusjonscelle ifølge krav 33, k a r a k t e r i s e r t v e d at den uporøse barriere som hydrogen kan diffundere gjennom, utgjøres av et knippe av metallfibre som omfatter en rekke tau med en rekke slike hule fibre tvunnet sammen.

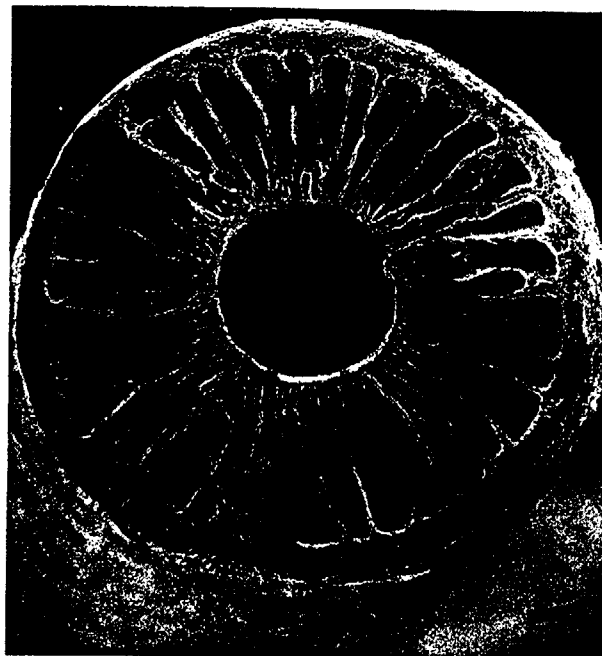
35. Brenselcelle med en brenselelektrode, k a r a k t e r i s e r t v e d at brenselelektroden utgjøres av en uporøs barriere som hydrogen kan diffundere gjennom og som utgjøres av monolittiske, hule metallfibre som hydrogen kan diffundere gjennom og som har en radialt anisotropisk veggstruktur med innvendig hulromsvolum og et i det vesentlige uporøst, kompakt lag.

BASISDOKUMENT

Styret f. d. Ind. Rettsvern

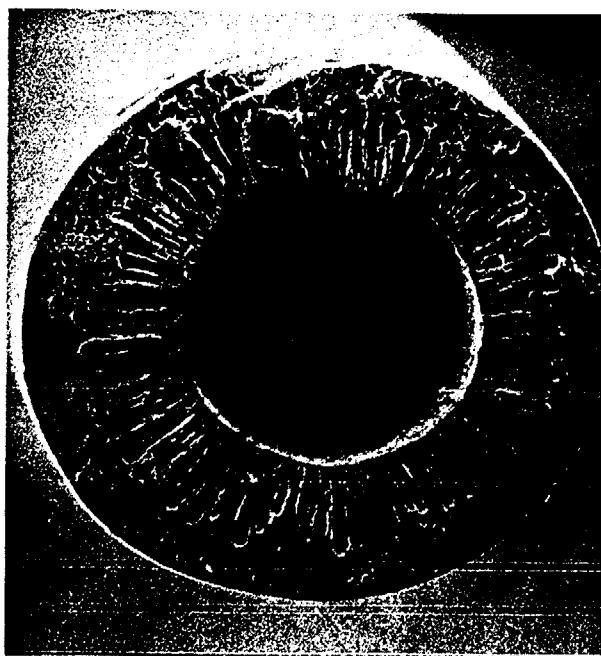
15 MAI 1979

Pat.skn: 791618/m



100.0 μ ———
16-1 20.0 10 166 500

FIG. 1.



100.0 μ ———

FIG. 2.

BASISDOKUMENT

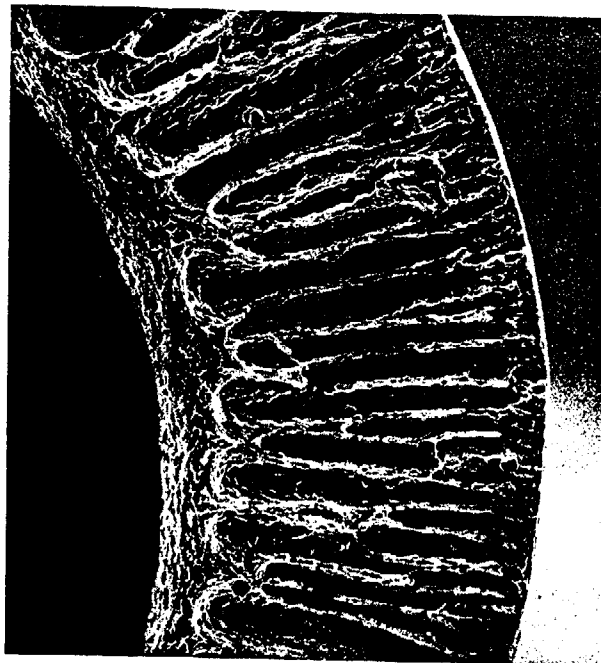
Styret f. d. Ind. Rettssvern

15 MAI 1979

Pat. sokn.

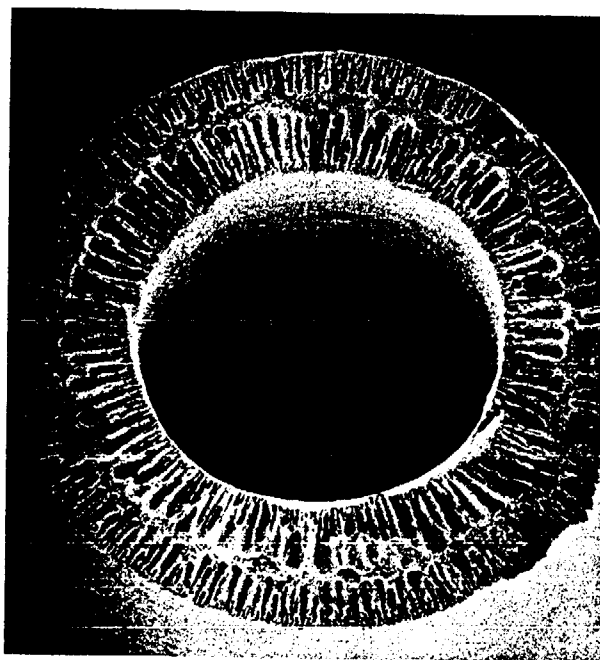
791618

m



0 10.0 U —
05-2 20.0 09 166 101

FIG. 3.



100.0 U —
16-1 20.0 23 166 302

FIG. 4.

Styret f. d. Ind. Rettsvern

15 MAI 1979

Patsokn: 791618

10

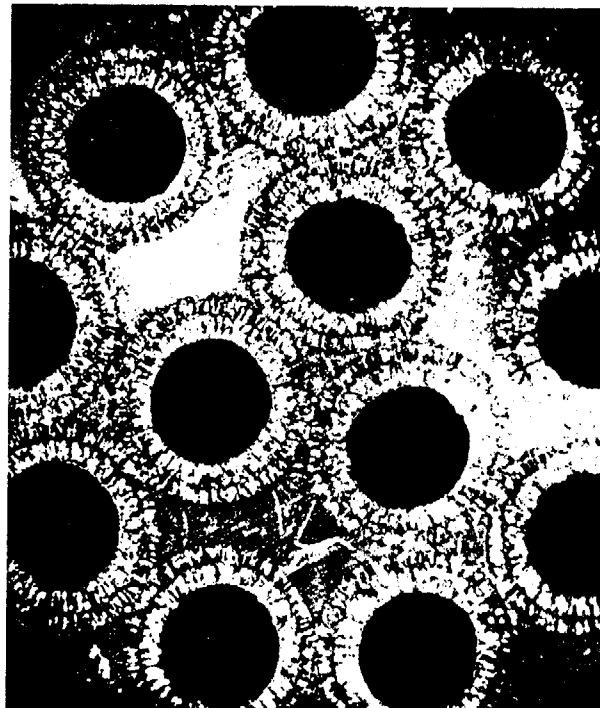
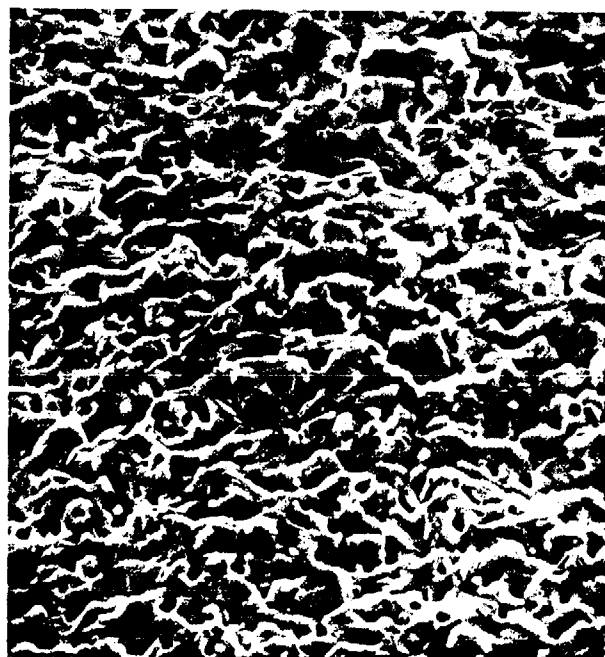


FIG. 5.



0 10.0 U |———|
20-2 20.0 17 19 1 10 1

FIG. 6.

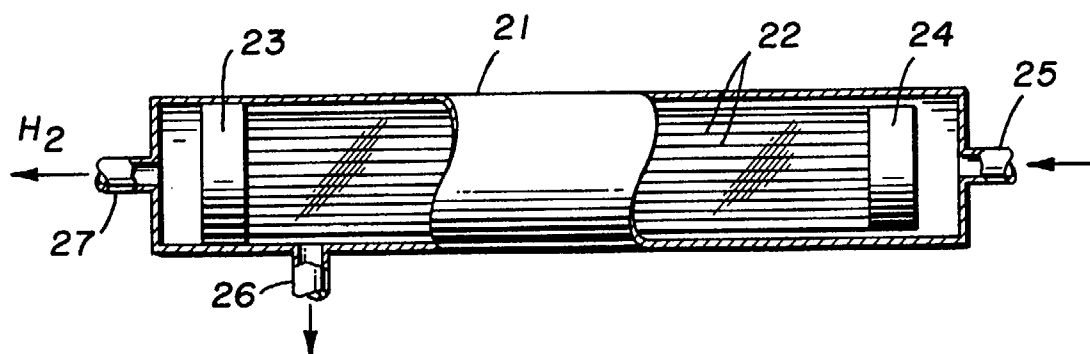


FIG. 7.

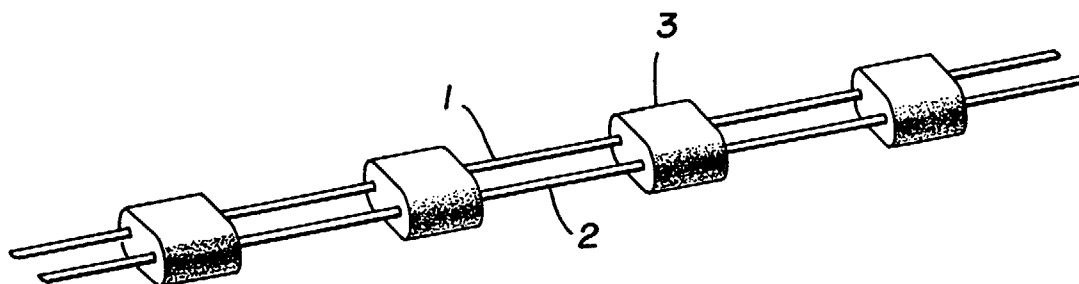


FIG. 8.

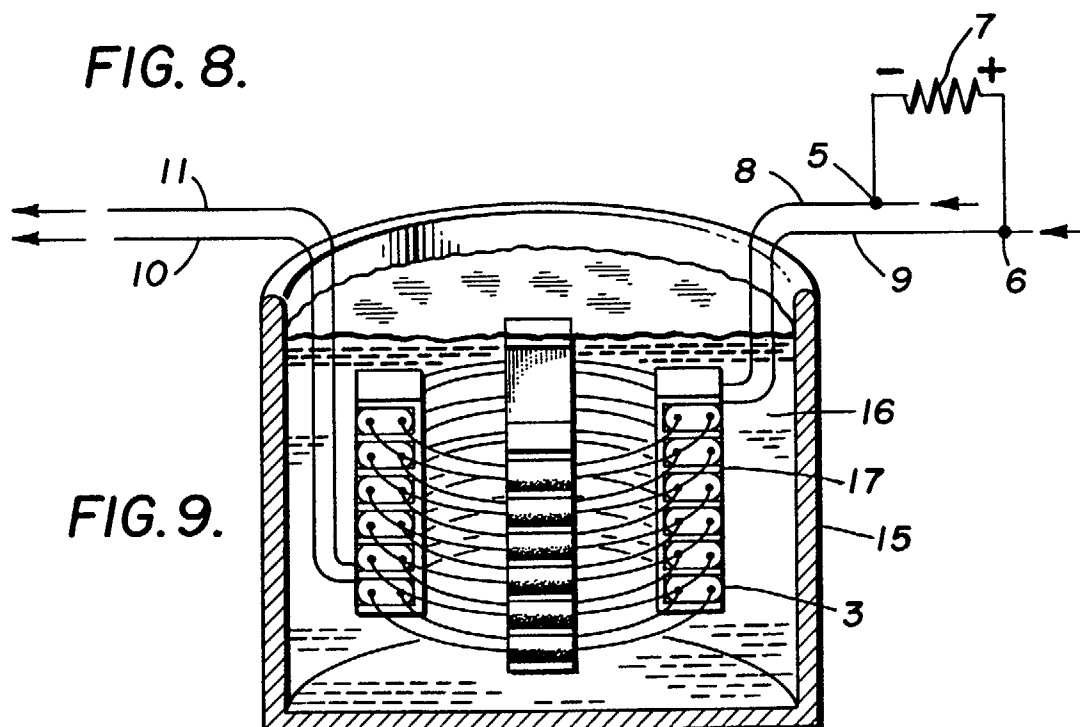


FIG. 9.