

PATENTSCHRIFT 144 005

Ausschlusspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

				Int. Cl. ³
(11)	144 005	(44)	24.09.80	3(51) B 01 D 13/04
(21)	AP B 01 D / 212 896	(22)	15.05.79	
(31)	906,502	(32)	16.05.78	(33) US

-
- (71) siehe (73)
- (72) Dobo, Emerick J.; Graham, Tommy E., US
- (73) Monsanto Company, St. Louis, US
- (74) Patentanwaltsbüro Berlin, 1130 Berlin, Frankfurter Allee 286

-
- (54) Anorganische Hohl-faser, Verfahren zum Herstellen sowie Verwendung derselben

(57) Verfahren zur Herstellung anorganischer, monolithischer Hohlfasern durch Extrudieren einer Lösung eines organischen faserbildenden Polymers, die ein anorganisches Material (Nickel oder Nickellegierung) enthält, durch eine Hohl-faserspinn-düse. Das organische Polymer wird aus der Vorläuferhohl-faser entfernt und das resultierende anorganische Material wird gesintert. Die Hohl-fasern besitzen eine Wandstruktur mit einem radial anisotropen inneren Hohlraumvolumen. Die Hohl-fasern können bei der Fluidtrennung, bei Brennstoffzellen oder bei einer Katalyse verwendet werden.

B E S C H R E I B U N G

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft eine anorganische, monolithische Hohl-
faser, Verfahren zum Herstellen derartiger Hohlfasern, sowie
Einrichtungen und Verfahren zum Verwenden derartiger Hohlfä-
sern. Diese Fasern werden auf vielen Gebieten verwendet, bei-
spielsweise bei Fluidtrennungen, bei Brennstoffzellen oder
bei einer Katalyse. Sie werden insbesondere bei der Gasdiffu-
sion, z.B. einer Wasserstoffdiffusion verwendet.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Das Trennen von Fluida aus Fluidgemischen ist ein besonders
wichtiges Verfahren in der chemischen Verarbeitungsindustrie.
Um ein gefordertes Fluid mit Hilfe von Trennmembranen, kom-
merziell zu trennen, müssen die Membranen den Bedingungen
widerstehen, welchen sie während des Trennvorgangs ausge-
setzt werden können, und müssen eine entsprechend selektive
Trennung des Fluids zusammen mit einer ausreichend hohen Fluß-
geschwindigkeit, d.h. einer Durchdringungs- oder Diffusions-
geschwindigkeit pro Flächeneinheit schaffen, so daß der Trenn-
vorgang auf einer wirtschaftlich interessanten Basis ange-
wendet werden kann. Folglich können Trennmembrane, die eine
entsprechend hohe selektive Trennung, aber unerwünscht nied-
rige Fließgeschwindigkeiten aufweisen, derart große Trenn-
membranenoberflächen erfordern, daß eine kommerzielle Ver-
wendung dieser Membran in großem Stil wirtschaftlich nicht
durchführbar ist.

Es ist bekannt, daß Wasserstoff aus einem Gasgemisch, das
Wasserstoff und andere Gase enthält, getrennt und gereinigt
werden kann, indem der Wasserstoff selektiv bei höheren
Temperaturen dünne, nichtporöse Edelmetallschranken oder-
sperrschichten durchdringen kann. Bei diesem Verfahren wird
Wasserstoff unter Druck mit einer Seite derartiger nicht-
poröser Schranken oder Sperrschichten in Kontakt gebracht.
Die andere Seite der Sperrschicht wird auf einem niedrigeren

Wasserstoff-Partialdruck gehalten. Der Wasserstoff diffundiert durch die Sperrschicht und wird in gereinigter Form wiedergewonnen.

Die Faktoren, von welchen die Diffusion von Wasserstoff pro Flächeneinheit durch derartige Sperrschichten abhängt, sind die Dicke der Sperrschicht, der Partialdruckunterschied zwischen den Seiten der Sperrschicht mit hohem und niedrigem Druck, die Temperatur der Sperrschicht und das Material, aus welchem die Sperrschicht hergestellt ist. Obwohl die Diffusivität einer Sperrschicht, d.h. die Fähigkeit des Sperrschichtmaterials ein bestimmtes Gas hindurchdiffundieren zu lassen, nicht von der Dicke der Sperrschicht abhängt, ist die Diffusionsgeschwindigkeit umgekehrt proportional zu dieser Dicke. Da hohe Diffusionsgeschwindigkeiten für die kommerzielle Ausführbarkeit derartiger Sperrschichten wesentlich sind, muß die Sperrschicht in Einklang mit ihrer strukturellen Festigkeit unter kommerziellen Betriebsbedingungen so dünn wie möglich sein und muß eine ausreichend große Oberfläche für eine Diffusion schaffen. Lange Zeit sind beträchtliche Anstrengungen für Versuche aufgewendet worden, derart dünne Schranken oder Sperrschichten mit großen Oberflächen zu schaffen, welche derart hohe Diffusionsgeschwindigkeiten aufrecht erhalten und gleichzeitig die Betriebsbedingungen aushalten. Diese Anstrengungen haben sich zumindest über ein halbes Jahrhundert erstreckt. Beispielsweise ist in der US-PS 1 174 631 ein Verfahren beschrieben, bei welchem eine Metallschicht, beispielsweise eine Palladium- oder Platinschicht, verwendet wird, die auf einer höheren Temperatur gehalten und von einer Unterlage aus porösem Steingut oder Alundum getragen ist. In dieser Druckschrift ist auch eine derartige dünne Schicht beschrieben, die auf einem porösen zylindrischen Rohr aufgebracht ist.

Andere haben dünne Metallsperrschichten verwendet, die auf Unterlagen, wie beispielsweise einem porösen Metall, Keramik,

Gaze oder anderem Material, aufgebracht sind, um ein Verformen oder ein Zusammenbrechen der dünnen Metallsperrschicht zu verhindern. Schwierigkeiten haben sich bei derartigen dünnen Sperrschichten bei der Wasserstoffdiffusion ergeben. Beispielsweise sind Versuche gemacht worden, um großflächige Sperrschichten mit einer Dicke von etwa 25 μ m durch Walzen, Bedampfen oder Galvanisieren herzustellen. Diese Sperrschichten oder Schranken haben sich jedoch als lästig bzw. störungsfällig, wenn nicht als unzulänglich erwiesen. Derartige Sperrschichten sind durch Walzen, ohne daß sie kleine Löcher aufweisen, schwierig herzustellen, so daß sie als Trennschicht unzulänglich sind. Andere Verfahren, beispielsweise das Bedampfen und Galvanisieren, sind sehr langsam und unpraktisch.

Es sind daher große Anstrengungen bei Versuchen gemacht worden, um getragene ebene Metallsperrschichten zu schaffen, mit welchen kommerziell durchführbare Wasserstoffdiffusionseinrichtungen geschaffen werden können (siehe beispielsweise die US-PS'en 2 958 391; 3 208 198; 3 238 700; 3 344 582; 3 344 586; 3 350 846; 3 413 777 und 3 499 265). Diese Anstrengungen scheinen jedoch nicht zu kommerziell vorteilhaft verwertbaren Wasserstoffdiffusionseinrichtungen geführt zu haben.

Auch ist vorgeschlagen worden, langgestreckte Rohre (welche gewickelt sein können) zu verwenden, welche keinen gesonderten Träger erfordern. Diese Rohre können entweder einzeln oder in Mehrfachbündeln vorgesehen werden, um für eine Diffusion die Oberfläche zu vergrößern. Derartige Rohrbündel sind beispielsweise in der US-PS 2 961 062 dargestellt und beschrieben, wobei Palladium enthaltende Kapillarröhrchen verwendet sind, welche, wie ausgeführt ist, mit Wanddicken von etwa 25 μ m bis 126 μ m bei einem Innendurchmesser von 794 μ m bis 3 175 μ m gezogen sind. Diese Röhrchen scheinen "dichte" oder "feste", "kompakte" Wände zu haben, d.h. eine isotrope Wandstruktur. Obwohl mit diesen Kapillarröhrchen technisch

ausführbare Wasserstoffdiffusionszellen geschaffen sind, führen die praktischen Beschränkungen beim Ziehen von Röhren mit derartigen Durchmesser und Wandstärken zu Einrichtungen, die in der Herstellung sehr teuer sind. Dies ist sowohl auf die hohen Kosten des Palladiums als auch auf die Rohrziehverfahren zurückzuführen. Wegen dieser Kosten ist es äusserst wichtig, daß mit den Ziehverfahren Röhren hergestellt werden, welche im wesentlichen bei einem begrenzten Randfehler, der auf Materialverluste zurückzuführen ist, in der Anwendung zufriedenstellend sind. Das heißt, die verwendeten Wandstärken müssen zufriedenstellend sein sowohl für einen strukturellen Träger bzw. eines selbsttragenden Elements als auch um Fehler oder Risse zu vermeiden, so daß dann ausser Wasserstoff Gase durch die Sperrschicht hindurchgehen können. Obwohl bekanntlich bei kleineren Rohren dünnere Wände verwendet werden können, (da sich aufgrund der Geometrie von kleineren Rohren die gleiche Festigkeit bei dünneren Wänden ergibt) ist es schwierig gewesen, derartige kleinere Rohre herzustellen, deren Wandstärken mit den geforderten Betriebsbedingungen übereinstimmen. Dies ist den praktischen Beschränkungen bei der Herstellung von kleinen Rohren mittels Rohrziehverfahren und den beinahe unerschwinglich hohen Kosten zuzuschreiben. Andererseits ist versucht worden, kleine Rohre mit Abmessungen herzustellen, die denen in der US-PS 2 961 062 entsprechen. (Siehe beispielsweise die US-PS'en 2 911 057; 3 238 700; 3 172 742; 3 198 604; 3 208 198; 3 226 915; 3 278 268; 3 392 510; 3 368 329; 3 522 019; 3 665 680 und die GB-PS 1 039 381). Alle die in den beschriebenen Einrichtungen verwendeten Rohre scheinen isotrope Wandstrukturen (Verschlußfehler (barring flaws)) zu haben. Es ist jedoch nicht vorgeschlagen worden, kleinere Rohre oder Röhren mit Wandungen zu verwenden, die nicht isotrop sind. Bis heute sind Metallrohre, die ein starkes wirtschaftliches Potential darstellen, schwer erfaßbar gewesen.

Die Erfindung schafft Schranken oder Sperrschichten, welche ohne weiteres diesem Zweck genügen. Ausser dem Schaffen von dünnen Metallsperrschichten, welche sehr geeignet sind als Sperrschichtkomponenten beispielsweise in wirtschaftlich durchführbaren Wasserstoffdiffusionseinrichtungen, ist auch festgestellt worden, daß diese Komponenten in Einrichtungen und Verfahren auf vielen anderen Anwendungsgebieten verwendbar sind. Von besonderem Interesse ist hierbei das breite Feld der Fluidtrennungen durch Membrane.

Die Verwendung von polymeren Hohlfasern als Trennmembranen in verschiedenen Fluidtrennverfahren hat große Vorteile gegenüber ebenen, flachen Membranen. Dies ist der Geometrie und äusseren Form der Hohlfasern zuzuschreiben, welche für eine Trennung eine große Membranoberfläche innerhalb einer Volumeneinheit der darin enthaltenen Einrichtung schaffen. Ferner können bekanntlich derartige Hohlfasern grössere Druckunterschiede aushalten als freitragende ebene Membranen mit im wesentlichen derselben Gesamtstärke und demselben physikalischen Aufbau.

In jüngster Zeit sind polymere Hohlfasern für Fluidtrennungen geschaffen worden, welche eine sogenannte "Loeb-type"-Wandstruktur bzw. einen entsprechenden Wandaufbau haben. Diese Bezeichnung ist zurückzuführen auf eine Arbeit von Loeb und Mitarbeiter, welche herausgefunden haben, daß sie mit ebenen Membranen bei Anwendung bestimmter Vorbereitungsverfahren die Wasserdurchlässigkeit durch Zelluloseazetat-Membranen stark erhöhen konnten.

In den US-PS'en 3 133 132, 3 133 137 und 3 170 867 ist dieses Verfahren beschrieben, aufgrund dessen später von einer "modifizierten oder geänderten" Membranstruktur gesprochen worden ist. Diese polymere Struktur ist mit Hilfe unterschied-

licher Färbverfahren sowie mit Hilfe der Elektronenmikroskopie ausführlich untersucht worden. Im Unterschied zu den vorher verwendeten Zelluloseazetat-Membranen, welche völlig dicht und ohne Hohlraumstruktur zu sein schienen, hat die nach dem Gießverfahren von Loeb hergestellte Membran einen Hohlraum enthaltenden Bereich und einen besonderen dichten Bereich. Der poröse Bereich erstreckt sich gewöhnlich von der Oberfläche welche der Gießfläche während der Herstellung benachbart war, durch annähernd 90 bis 99 % der gesamten Membrandicke. Der verbleibende "dichte" Bereich erstreckte sich zu der gegenüberliegenden Fläche. Mit anderen Worten, da die Membranen im wesentlichen nicht dieselbe Dichte über ihre Dicke haben, werden sie für "anisotrop" gehalten, d.h. sie haben deutliche Unterschiede in dem Hohlraumvolumen in verschiedenen Bereichen der Membrandicke. Diese anisotrope Struktur wurde auf polymere Hohlfasern ausgedehnt (siehe beispielsweise US-PS'en 3 674 628; 3 724 672; 3 884 754 und 4 055 696).

Diese anisotropen, polymeren Hohlfasern sind als Träger für Trennmembranen oder als die Trennmembran selbst verwendet worden. Obwohl diese polymeren Hohlfasern bei Entsalzungsverfahren verwendet worden sind und ausgezeichnete Trenneigenschaften schaffen können, haben sie oft eine begrenzte Brauchbarkeit und/oder ihre Eigenschaften verschlechtern sich infolge ihrer Betriebsumgebung. Beispielsweise können zahlreiche Chemikalien sowie unerwünschte chemikalische Schmutzstoffe in Flüssigkeits- und Gasströmen unerwünschte Reaktionen mit dem polymeren Materialien zur Folge haben. Ebenso sind oft höhere Temperaturen und Drucke unverträglich, um die geforderten Eigenschaften derartiger polymerer Fasern aufrechtzuerhalten. Ferner haben diese polymeren Hohlfasern nicht annähernd die Selektivität der Edelmetall-Sperrschichten.

Poröse Glashohlfasern sind als Träger für durchlässige Membranen sowie für die Trennmembran selbst vorgeschlagen worden. (Siehe beispielsweise US-PS'en 3 246 764 und 3 498 909). Derartige Glashohlfasern scheinen eine isotrope Wandstruktur des inneren Hohlvolumens zu haben.

Obwohl zahlreiche Verfahren zum Herstellen anorganischer Fasern vorgeschlagen worden sind (siehe beispielsweise US-PS'en 3 321 285; 3 311 689; 3 385 915; 3 529 044; 3 565 749; 3 652 749; 3 671 228; 3 709 706; 3 795 524; 3 846 527; 3 953 561; 4 023 989; 4 060 355 und 4 066 450) sind bisher keine anorganischen, anisotropen Hohlfasern gemäß der Erfindung vorgeschlagen worden.

Darlegung des Wesens der Erfindung

In der nachfolgenden Beschreibung der Erfindung werden folgende Definitionen verwendet.

Unter dem Begriff "Hohlfaser", wie er in der vorliegenden Anmeldung verwendet ist, wird eine Faser (oder eine Einzel- faser bzw. ein Monofilament) verstanden, deren Länge im Vergleich zu ihrem Durchmesser sehr groß ist und die einen axial angeordneten fortlaufenden "Kanal" hat, welcher frei von dem Material ist, das die Faser bildet (und nachstehend oftmals "Bohrung" bezeichnet wird). Derartige Fasern können praktisch in jeder für die beabsichtigte Verwendung erforderlichen Länge vorgesehen werden.

Der Begriff "inneres Hohlraumvolumen" wird verwendet, um einen Raum zu bezeichnen, der innerhalb der Faserwand eingeschlossen ist und frei von dem Material ist, das die Faser bildet.

Ein Bereich in der Faserwand wird als eine "kompakte, feste Schicht" bezeichnet, wenn sie verhältnismässig dicht ist (und im wesentlichen weniger oder oft praktisch kein inneres Hohlraumvolumen hat) und ist in einer sperrschicht-

ähnlichen Beziehung zu einer Fluidströmung durch die Wand festgelegt. Sie kann entweder porös oder im wesentlichen nichtporös sein. Der Ausdruck "porös" bezieht sich auf die Eigenschaft einer kompakten, festen Schicht, welche, obwohl sie sonst ständig verhältnismässig dicht ist, sehr enge, oft gewundene Durchgänge hat, die den Durchgang von Fluid durch die kompakte Schicht anders als bei einer Diffusion gestatten.

Der Begriff "Haut" wird verwendet, um eine kompakte, feste Schicht zu bezeichnen, die sich an der inneren und/oder äusseren Oberfläche der Faser befindet.

Der Begriff "äussere Umfangzone" wird verwendet, um den äusseren Bereich der Faserwand zu bezeichnen, deren Stärke ein Viertel oder eine Hälfte des Abstandes ist, der die äussere Fläche der Faser von der inneren Fläche trennt, wobei selbstverständlich dieser äussere Bereich der Faser wahlweise von einer Haut bedeckt sein kann.

Der Begriff "innere Umfangzone" wird verwendet, um den inneren Bereich der Faserwand zu bezeichnen, welcher die Bohrung umgibt, und deren Dicke ein Viertel bis eine Hälfte des Abstandes, der die innere Fläche der Faser von der äusseren Fläche trennt, wobei dieser die Bohrung umgebende Bereich von der Bohrung durch eine Haut getrennt sein kann.

Der Begriff "im wesentlichen anorganische Materialien" bezeichnet ein sinterbares, anorganisches Material, das im wesentlichen frei von organischem polymerem Material ist.

Der Begriff "monolithisch" bedeutet, daß das Material der Faser dieselbe Zusammensetzung in seiner ganzen Struktur hat, wobei die Faser ihre physikalische Struktur infolge der Bindung zwischen den gesinterten Partikeln aufrechterhält.

Der Ausdruck "radial anisotropes inneres Hohlraumvolumen" bedeutet, daß das Hohlraumvolumen in der Faserwand sich in einer Richtung senkrecht zur Achse der Faser ändert.

Die Erfindung schafft somit im wesentlichen anorganische, monolithische Hohlfasern mit einer Wandstruktur mit radial anisotropen, inneren Hohlraumvolumen. Bevorzugte Formen derartiger Fasern sind solche welche eine poröse oder im wesentlichen nichtporöse kompakte Schicht haben. Derartige Fasern, die Metall aufweisen und eine im wesentlichen nichtporöse kompakte Schicht haben, werden besonders bevorzugt.

Die Erfindung schafft auch ein Verfahren zum Herstellen von Hohlfasern, wobei (a) eine Lösung eines organischen faserbildenden Polymers, die in gleichförmig dispergierter Form ein sinterbares, anorganisches Material enthält, hergestellt wird; (b) die das anorganische Material enthaltende Polymerlösung durch eine Hohlfaserspinnöse extrudiert wird; (c) eine polymere Vorläufer-Hohlfaser, welche mit dem anorganischen Material beladen ist, und die eine Wandstruktur mit anisotropen inneren Hohlraumvolumen aufweist, gebildet wird; (d) die polymere Vorläufer-Hohlfaser behandelt wird, um das organische Polymer zu entfernen; und (e) das resultierende anorganische Material gesintert wird, mit der Maßgabe, daß die Schritte (d) und (e) unter Bedingungen durchgeführt werden, daß eine Struktur der radial anisotropen Innenhohlraumwand in der Hohlfaser aufrecht erhalten wird. Bei einer bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens wird das anorganische Material während oder vor dem Sintern zu einem sinterbaren, anorganischen Material oxidiert oder reduziert. Die hergestellte, im wesentlichen anorganische Hohlfaser hat eine Wandstruktur, welche im wesentlichen der Wandstruktur der polymeren Vorläufer-Hohlfaser, aber infolge einer Schrumpfung in verkleinertem Maßstab entspricht.

Die Erfindung schafft auch Verfahren und Einrichtungen zum Verwenden derartiger Fasern. Beispielsweise sind Metallfasern mit einer im wesentlichen nichtporösen, kompakten Schicht besonders bei Gasdiffusionsverfahren und -einrichtungen verwendbar. Dies ist besonders vorteilhaft sowohl für die Herstellung von Wasserstoff in einer im wesentlichen reinen Form als auch um Gleichgewichtsreaktionen wirtschaftlich zu verschieben, welche Wasserstoff enthalten. Noch bei weiteren Verfahren und Einrichtungen werden in vorteilhafter Weise Fasern gemäß der Erfindung mit und ohne kompakte Schichten als Träger für anorganische Membrane und/oder polymere Membrane verwendet. Die Hohlfasern gemäß der Erfindung werden auch bei Verfahren und Einrichtungen für Brennstoffzellen und in anderen katalysierten Reaktionen verwendet.

Nachfolgend wird die Erfindung anhand von bevorzugten Ausführungsformen unter Bezugnahme auf die anliegenden Zeichnungen im einzelnen erläutert. Es zeigen:

Fig. 1 eine Mikrophotographie eines Querschnitts einer polymeren Vorläufer-Hohlfaser, die als Metallkomponente ein Gemisch aus 50 Gew. % Nickeloxid und 50 Gew. % Eisenoxid enthält und eine Wandstruktur mit einem radial anisotropen inneren Hohlraumvolumen hat;

Fig. 2 bis 4 Mikrophotographien von Querschnitten (oder Teilen eines Querschnitts) von Hohlfasern mit einer Struktur mit radial anisotropen inneren Hohlraumvolumen, die eine kompakte Schicht an der Faseraußenfläche (Fig. 2), der Innenfläche (Fig. 3) und innerhalb der Wandstruktur (Fig. 4) hat;

- Fig. 5 eine Endansicht eines kleinen Bündels Metallfasern gemäß der Erfindung, die (bei einer Vergrößerung von 50) im Innern einer Hülse abgeschlossen sind;
- Fig. 6 eine Mikrophotographie der Aussenfläche einer Hohl-
faser gemäß der Erfindung, wobei eine gleichförmig
poröse Haut dargestellt ist;
- Fig. 7 schematisch eine Wasserstoff-Diffusionseinrichtung,
welche Hohlfasern gemäß der Erfindung enthält;
- Fig. 8 schematisch eine Hohl-
faser gemäß der Erfindung und
ein Silberrohr, die für eine Verwendung als Elektro-
denelement in einer Brennstoffzelle angeordnet sind;
- Fig. 9 schematisch in aufgeschnittener Form eine Brennstoff-
zelle, die die in Fig. 8 dargestellten Elektroden-
elemente enthält.

Die im wesentlichen anorganischen, monolithischen Hohlfasern gemäß der Erfindung haben eine Wandstruktur mit einem radial anisotropen inneren Hohlraumvolumen. Sie haben einzigartige Eigenschaften, die durch große Oberflächenbereiche (sowohl in der Wandstruktur als auch an den Innen- und Aussenflächen) gekennzeichnet sind, haben ohne weiteres Zugang zu diesen Oberflächenbereichen und die Fähigkeit, hohe Temperaturen und Druckwerte und schwierige chemikalische Umgebungen auszuhalten. Die Fasern gemäß der Erfindung sind auf zahlreichen Gebieten verwendbar, beispielsweise bei Fluidtrennungen mittels Membranen (und zwar sowohl als Träger für Trennmembranen als auch als die Trennmembranen selbst) und bei Brennstoffzellen, usw.. Diese Hohlfasern können verhältnismässig wirtschaftlich mit sehr unterschiedlichen physikalischen Strukturen herge-

stellt werden, obwohl viele Arten anorganischer Materialien verwendet werden. Ferner ist festgestellt worden, daß große Mengen dieser Faser mit geringen Kosten und mit nur nominalen Verlusten infolge von Fehlern und Unvollkommenheiten hergestellt werden.

Die Fasern gemäß der Erfindung weisen im wesentlichen anorganische Materialien auf, welche in Hohlfaserform mit der gewünschten Wandstruktur gesintert werden. Die sinterbaren anorganischen Materialien umfassen eine sehr große Gruppe von Materialien. Die bevorzugten sinterbaren anorganischen Materialien sind Metalle. Besonders bevorzugt werden die Metalle, durch die Wasserstoff diffundieren kann, wie die Edelmetalle, Nickel usw. und deren Legierungen. Eisen und seine Legierungen sind insbesondere verwendbar. Nickel und seine Legierungen, d.h. Eisen sind die am meisten bevorzugten Metalle. Die sinterbaren, anorganischen Materialien können Keramikmaterialien, wie Aluminiumoxid, β -Aluminiumoxid, usw. sein. Die sinterbaren, anorganischen Materialien können auch Zermet oder Metcer, wie Eisenmetall-Aluminiumoxid, Nickelmetall/Titankarbid, usw. sein.

Diese Fasern haben eine Wandstruktur eines radial anisotropen inneren Hohlraumvolumens. Mit anderen Worten, wo ein Bereich der Faserwand ein verhältnismässig hohes Hohlraumvolumen haben kann, beispielsweise in der inneren Umfangszone, kann ein anderer Bereich der Faser ein wesentlich schwächeres Hohlraumvolumen haben, beispielsweise in der äusseren Umfangszone. Diese bilden einen Gegensatz zu vorher bekannten, offensichtlich isotrop porösen, anorganischen Hohlfasern (z.B. Glas), welche im wesentlichen dasselbe Hohlraumvolumen in allen Bereichen der Faserwand und der Edelmetallrohre haben, welche isotrop dichte oder kompakte Wandstrukturen aufweisen. Das einzigartige innere Hohlraumvolumen der Wandstruktur der erfin-

dungsgemäßen Fasern besonderen Radien (auf senkrecht zu der Faserachse) von der Mitte der Hohlfaser aus kann im wesentlichen gleichbleibend sein. Mit anderen Worten, wenn derartige Fasern konzentrische Bohrungen haben, ist im allgemeinen das innere Hohlraumvolumen an allen Stellen in der Wand auf einem zylindrischen, konzentrisch um die Faserachse festgelegten Ring im wesentlichen dieselbe.

Es werden nun andere als kreisförmige Faserformen, beispielsweise solche mit einer quadratischen, hexagonalen, sternförmigen oder länglichen Form oder solche mit Graten oder Vorsprüngen, usw. betrachtet. Derartige Formen können durch die verwendete Spinndüsenart sowie die Faserextrudier- und Formgebungsbedingungen beeinflusst werden.

Im allgemeinen kann das gesamte innere Hohlraumvolumen (wobei das Volumen gemeint ist, das von den nominellen Innen- und Aussenflächen der Faser eingeschlossen wird) von etwa 15 bis etwa 95 % reichen. Ein bevorzugter Bereich der inneren Hohlraumvolumen geht von etwa 45 bis 90 %. Fasern mit einem inneren Hohlraumvolumen in der äusseren Umfangszone von etwa 10 bis etwa 35 % und mit einem inneren Hohlraumvolumen in der inneren Umfangszone von etwa 75 bis etwa 95 % sind besonders erwünscht. Diese Fasern haben, wie oben bereits ausgeführt, große Oberflächen. Beispielsweise ist infolge ihrer verhältnismässig kleinen Aussendurchmesser die Diffusionsoberfläche pro Volumeneinheit extrem groß. Diese Fasern haben auch besonders große und brauchbare Oberflächen in der Wandstruktur. Da es durchaus möglich ist, daß das anorganische Material in einer doppelten Eigenschaft sowohl als die tragende und/oder funktionelle Struktur der Faser als auch als katalytisches Material wirkt, das Reaktionen nahe bei den Faseroberflächen katalysiert, können diese verfügbaren Flächen in der Faserwand sehr wichtige Vorteile schaffen.

Diese Fasern haben im allgemeinen einen Aussendurchmesser von bis zu etwa 2000 μm . Jedoch sind auch Fasern mit grösserem Aussendurchmesser, beispielsweise von 3000 oder 4000 bis zu etwa 6000 μm festgestellt worden. Solche grösseren Fasern können dickere Wände haben und würden auch eine weniger wirksame Diffusionsfläche pro Volumeneinheit schaffen oder können ein Zugeständnis bei den möglichen Betriebsbedingungen erfordern. Mehr bevorzugt werden Fasern mit einem Aussendurchmesser von etwa 50 bis etwa 700, vorzugsweise von 100 bis 550 μm . Die Wandstärke hängt von der gewünschten Bohrungsgröße ab, um einen übermässigen Druckabfall zu vermeiden. Die Fasern haben oft Wandstärken von etwa 20 bis etwa 300 μm . Besonders bevorzugt werden Fasern mit Wandstärken von etwa 50 bis etwa 200 μm . Die Fasern haben im allgemeinen ein Verhältnis Wandstärke zu Aussendurchmesser von etwa 0,5 bis etwa 0,03, insbesondere von etwa 0,5 bis etwa 0,1.

Die Wandstrukturen der Fasern gemäß der Erfindung sind aufgrund der einzigartigen Hohlraumvolumen-Kennwerte nicht äquivalent mit den Wänden der Edelmetallrohre die in herkömmlichen Wasserstoffdiffusionsverfahren verwendet worden sind. Folglich sind direkte Vergleiche zwischen Wandstärken von derartigen Edelmetallrohren und der Hohlfasern gemäß der Erfindung nicht angebracht. Da die Wände derartiger Rohre mit im wesentlichen kleinen oder gar keinen inneren Hohlraumvolumen im wesentlichen dicht oder kompakt sind, könnten sie eher und richtiger mit der im wesentlichen nichtporösen kompakten Schicht der erfindungsgemässen Fasern verglichen werden, welche tatsächlich den Teil der Wandstärke darstellt, der in Wirklichkeit an der Diffusion teilnimmt.

Die Fasern gemäß der Erfindung können eine kompakte Schicht haben, welche porös oder im wesentlichen nichtporös sein kann.

Die Dicke der kompakten Schicht beträgt weniger als 50 %, vorzugsweise weniger als 30 % und insbesondere weniger als 15 % der Wandstärke. Wenn sie auf die im wesentlichen nichtporöse Kompaktschicht bezogen wird, wird die Dicke der kompakten Schicht vorteilhafterweise als die "effektive Dicke" bezeichnet. Diese Dicke ist dann die Dicke, die aus der tatsächlichen Menge von durch die im wesentlichen nichtporöse, kompakte Schicht und die Faserwand diffundierendem Gas und aus der eigentlichen Durchlässigkeit des Materials der Faser berechnet worden ist. Für diese Bestimmung könnte dann die Faser mit einem anderen Gas untersucht werden, um das Vorhandensein einer im wesentlichen nichtporösen kompakten Schicht sicherzustellen. Mit porösen, kompakten Schichten kann die Dicke beispielsweise mit Hilfe der Abtast-Elektronen-Mikroskopie berechnet werden. Im allgemeinen liegt bei Fasern mit Aussendurchmessern von bis zu etwa 1000 μm die Dicke der kompakten Schicht in dem Bereich von etwa 2 bis etwa 80 μm , beispielsweise bei etwa 4 bis 16 und häufig bei 10 bis 50 μm .

Fasern mit kompakten Schichten werden im wesentlichen bei Gastrennungen verwendet, wo beispielsweise Verbindung mit bestimmten Metallen gewünscht wird, daß nur Wasserstoff durch die im wesentlichen nichtporöse kompakte Schicht diffundiert. Die kompakte Schicht kann eine Haut an den äusseren oder inneren Faserflächen oder innerhalb der Faserwand sein. Eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung ist eine Hohl- faser mit einer Haut (wie sie hier festgelegt ist) auf einer äusseren oder auf einer inneren Umfangzone (wie sie ebenfalls hier festgelegt ist) oder sowohl auf der Zone oder auf Zonen, die ein Netzwerk von gegenseitig in Verbindung stehenden inneren Hohlräumen aufweisen, die in radialer Richtung allmählich größer oder kleiner werden, wenn sie von einer in die andere Zone übergehen.

Besonders wichtige Fasern gemäß der Erfindung sind die mit verhältnismässig dünnen kompakten Schichten in Form einer Haut an der äusseren Faseroberfläche. Derartige Fasern sind sehr brauchbar bei der Fluidtrennung mittels Membranen, beispielsweise bei Wasserstoff-Diffusionsverfahren. Diese Fasern können als Träger (wo die Haut porös ist) oder als die Membranen selbst wirken (wo die Haut im wesentlichen nicht porös ist). Sie können eine hinreichende Festigkeit bei hohen Temperaturen und/oder Druckwerten aufweisen. Beispiele von Fasern mit einer dünnen kompakten Schicht sind Metall-, beispielsweise Nickellegierungs-Fasern mit einer porösen oder im wesentlichen nichtporösen Haut an ihrer Aussenfläche, welche etwa 2 bis 40 μm dick ist, eine Wandstärke von etwa 75 bis 125 μm und einen Aussendurchmesser von etwa 250 bis etwa 700 μm hat.

Es ist allgemein bekannt, daß, wenn der Aussendurchmesser einer Rohrform abnimmt, die durch eine vorgegebene Wandstärke geschaffene Festigkeit zunimmt. Da die Fasern gemäß der Erfindung verhältnismässig kleine Aussendurchmesser aufweisen, ist die Wandstärke, die für eine entsprechende Festigkeit notwendig ist, geringer. Hierdurch ergeben sich wegen der viel höheren wirksamen Diffusions- oder Durchlässigkeitsfläche pro verfügbarer Volumeneinheit und der verbesserten Diffusionsgeschwindigkeiten mit Hilfe der dünnen Wände und der sehr dünnen Häute enorme Vorteile bei zahlreichen Anwendungen. Da ferner derartige dünne Wände und sehr dünne Häute nunmehr eine ausführbare Alternative und Möglichkeit sind, können anorganische Materialien, d.h. Nickel und dessen Legierungen verwendet werden, die vorher aufgrund ihrer niedrigeren Eigendurchlässigkeiten in der Praxis nicht in Betracht gezogen worden sind. Hierdurch ist eine Verbesserung in den Kosten, in der Festigkeit und ein Material geschaffen, das im allgemeinen Wasserstoff-Diffusionsbedingungen förderlicher ist. Diese Vorteile sind mit einem kleinen oder keinem Opfer

im Hinblick auf die Betriebstemperaturen und Druckwerte realisiert.

Besonders bevorzugte Formen von Hohlfasern dieser Erfindung sind in Fig. 2 bis 4 dargestellt. Fig. 2 zeigt eine Mikrophotographie eines Querschnitts einer Nickel-Hohlfaser mit einer Wandstruktur mit radial anisotropen inneren Hohlraumvolumen und einer Haut an der äusseren Faseroberfläche. Die Wandstruktur der Faser hat ein inneres Hohlraumvolumen, das von der äusseren zu der inneren Umfangszone hin zunimmt, wodurch sich eine sehr offene Wandstruktur an der inneren Umfangszone unmittelbar bei der Bohrung ergibt. Fig. 3 zeigt eine Mikrophotographie eines Teils eines Querschnitts einer Nickel-Eisenlegierung-Hohlfaser (von etwa 50/50 Gew.%) mit einer Haut an der Innenfläche. Die Faser der Fig. 3 hat ein inneres Hohlraumvolumen, das am niedrigsten an der inneren Umfangszone ist und in der äusseren Umfangszone zunimmt und eine sehr offene Wandstruktur unmittelbar bei der Faseraussenfläche hat. Fig. 4 zeigt eine Mikrophotographie eines Querschnitts einer Nickelhohlfaser mit einer kompakten Schicht im Innern der Faserwand, welche sehr offene Wandstrukturen sowohl an den inneren als auch an den äusseren Faseroberflächen hat.

Ausserst wichtig ist bei der Erfindung die Möglichkeit, anorganische Hohlfasern mit unterschiedlichen Größen und Strukturen zu schaffen. Die Größe der Faser kann durch das einfache Mittel beeinflusst werden, die Spinnndüsen zu ändern, was auf dem Gebiet der Kunstfaserherstellung bekannt ist.

Durch Ändern der Extrudier- und Faserformungsbedingungen kann die Wandstruktur über große Bereiche geändert werden, um die gewünschte Wandstruktur und -stärke zu schaffen. Ferner kann die Stärke und die Stelle einer kompakten Schicht erforderlichenfalls durch nachstehend beschriebene Einrichtungen geschaffen werden. Diese Kennwerte werden

von dem Fachmann in eindeutiger Weise geschaffen, um Fasern herzustellen, die auf den interessierenden Anwendungsfall zugeschnitten sind. Diese Merkmale werden mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens geschaffen, welches unten im einzelnen beschrieben wird.

Verfahren zum Herstellen der Faser

Herstellung einer anorganisches Material enthaltenden Polymerlösung

Es wird ein Gemisch hergestellt, das ein anorganisches Material in gleichförmig dispergierter Form einer Polymerlösung aufweist. Die Polymerlösung weist ein faserbildendes organisches Polymer auf, das in einem entsprechenden Lösungsmittel gelöst ist. Im allgemeinen reicht die Konzentration des organischen Polymers in der Lösung aus, um, wenn die Lösung das anorganische Material enthält, die polymeren Vorläufer-Hohlfasern mit einer Wandstruktur mit einem radial anisotropen inneren Hohlraumvolumen durch trockene und/oder nasse Spinnverfahren zu bilden. Die Polymerkonzentration kann über einen großen Bereich geändert werden und hängt von den in der endgültigen Hohlfaser gewünschten Kenndaten ab. Die maximale Konzentration ist natürlich auf die beschränkt, wo die das anorganische Material enthaltende Polymerlösung nicht mehr durch eine Spinnöse extrudiert werden kann. Dementsprechend gibt es einen niedrigeren Grenzwert, wo die polymere Vorläufer-Hohlfaser kein ausreichendes Polymer hat, um ihre Wandstruktur aufrecht zu erhalten. Im allgemeinen reichen die Polymerkonzentrationen von etwa 5 bis etwa 35 Gew. % der Polymerlösung. Besonders bevorzugte Polymerkonzentrationen reichen von etwa 10 bis etwa 30 Gew. % und insbesondere von 15 bis 30 Gew. % der Polymerlösung.

Die Natur des organischen Polymeren, das bei der Herstellung der polymeren Vorläufer-Hohlfaser gemäß der Erfindung verwendet worden ist, ist nicht kritisch; beispielsweise können Polyacrylnitril, Polymere von Acrylnitril mit einem oder mehreren anderen polymerisierbaren Monomeren, wie Vinylacetat, Methylmethacrylate, Urethane und Vinylchlorid verwendet werden. Sowohl Additions- als auch Kondensationspolymere, die gegossen, extrudiert oder auf andere Weise zu Hohlfasern durch Trocken- und Naßspinnverfahren hergestellt werden, sind eingeschlossen. Typische Polymere, die sich für eine Verwendung bei dem erfindungsgemäßen Verfahren eignen, sind substituierte und unsubstituierte Polymere und können aus der folgenden Gruppe ausgewählt werden: Polysulfone; Poly(styrole) einschließlich styrolenthaltende Kopolymere, wie Acrylnitril-Styrol-Kopolymere; Styrol-Butadien-Kopolymere und Styrol-Vinylbenzylhalogenid-Kopolymere; Polykarbonate; Cellulose-Polymere, wie Celluloseacetat-Butyrate, Cellulosepropionat, Äthylcellulose, Methylcellulose, Nitrocellulose, etc.; Polyamide und Polyimide einschließlich Arylpolyamiden und Arylpolyimiden; Polyäther; Poly(arylänoxide) wie Poly(phenylänoxide) und Poly(xylylänoxide); Poly(esteramidisocyanat); Polyurethane, Polyester (einschließlich Polyarylaten), wie Poly(äthylenterephthalat), Poly(alkylmethacrylate), Poly(alkylacrylate), Poly(phenalenterephthalat), etc., Polysulfide; Polymere aus anderen Monomeren mit einer alphaolefinischen Unsattheit, wie oben genannt, wie Poly(äthylen), Poly(propylen), Poly(buten-1), Poly(4-methylpenten-1), Polyvinylkunststoffe, z.B. Poly(vinylchlorid), Poly(vinylfluorid), Poly(vinylidenchlorid), Poly(vinylidenfluorid), Poly(vinylalkohol), Poly(vinylester) wie Poly(vinylacetat) und Poly(vinylpropionat), Poly(vinylpyridine), Poly(vinylpyrrolinone), Poly(vinyläther), Poly(vinylketone), Poly(vinylaldehyde) wie Poly(vinylformal) und Poly(vinylbutyral), Poly(vinylamine), Poly(vinylphosphate), und Poly(vinylsulfate); Polyallyl, Poly(benzobenzimidazol),

Polyhydrazide; Polyoxadiazole; Polytriazole; Poly(benzimidazol); Polycarbodiimide; Polyphosphazine, etc. und Interpolymere einschließlich Blockpolymere enthaltende wiederkehrende Einheiten aus den oben angegebenen, wie Terpolymere aus den Acrylnitril-Vinylbromid-Natriumsalz von Parasulfophenylmethallyläthern, und Pfropfpolymere und Mischungen aus den vorstehend genannten Substanzen. Typische Substituenten, die substituierte Polymere ergeben, weisen Halogene, wie Fluor, Chlor und Brom; Hydroxylgruppen; Niedrigalkylgruppen; Niedrigalkoxygruppen; monocyclisches Acryl; Niedrigalkylgruppen u.ä. auf.

Da das organische Polymer behandelt werden muß, um es in aufeinanderfolgenden Verfahrensschritten zu entfernen, sollte es dieser Behandlung zugänglich sein. Beispielsweise würde ein besonders bevorzugtes Polymer eines sein, das sich ohne weiteres zersetzt und/oder reagiert, allerdings nicht mit einer übermäßig hohen Geschwindigkeit, um es zu entfernen. Ferner sollten derartige Polymere keine Reaktionsprodukte bilden, die nachteilig mit den anorganischen Materialien in Wechselwirkung stehen oder mit den nachfolgenden Verfahrensschritten interferieren.

Selbstverständlich werden die billigsten und am leichtesten verfügbaren Polymere bevorzugt. Polymere und Polymere von Acrylnitril mit einem oder mehreren Monomeren, die damit polymerisierbar sind, werden vorzugsweise bei dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendet. Die bei der Herstellung der Polymerlösung verwendeten Lösungsmittel können irgendwelche bekannten Lösungsmittel sein. Beispielsweise werden bei solchen Polymeren von Acrylnitril Lösungsmittel wie Dimethylacetamid; Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid etc. bevorzugt verwendet. Selbstverständlich sollte das ausgewählte Lösungsmittel ein gutes Lösungsmittel für das organische Polymer

sein und sollte den Trocken- und Naßspinn-techniken zugänglich sein, die in den späteren Verfahrensschritten angewendet werden.

Die ein anorganisches Material enthaltende Polymerlösung kann durch Dispergieren des anorganischen Materials in dem Lösungsmittel im Anschluß an das Hinzufügen und Lösen des Polymeren in dem Lösungsmittel hergestellt werden. Irgendein anderes geeignetes Mittel zum Herstellen der ein anorganisches Material enthaltenden Polymerlösung ist durchaus akzeptabel, indem beispielsweise gleichzeitig ein Polymer, anorganisches Material und ein Lösungsmittel gemischt oder indem das Polymer und das Lösungsmittel im Anschluß an das Hinzufügen und Dispergieren des anorganischen Materials gemischt werden, usw. Vorzugsweise wird das anorganische Material in dem Lösungsmittel vor dem Zusetzen des Polymeren dispergiert.

Umgebungs- und etwas höhere Temperaturen sind gewöhnlich durchaus angemessen für die Herstellung der ein anorganisches Material enthaltenden Polymerlösung. In Abhängigkeit von dem verwendeten Polymeren, dem Lösungsmittel und/oder dem anorganischen Material können höhere oder tiefere Temperaturen die Herstellung fördern, sie sind jedoch nicht als kritisch zu betrachten.

Die Menge des anorganischen Materials ist in umgekehrte Beziehung zu den allgemeinen oben wiedergegebenen Überlegungen zu setzen, welche die Polymerkonzentration in der Polymerlösung betreffen. Die Maximale Menge ist bei der begrenzt, wo die Vorläufer-Faserstruktur nicht mehr erhalten werden kann, da nicht genügend Polymer vorhanden ist. Die minimale Menge ist die, wo die anorganischen Materialpartikel so stark dispergiert sind, daß sie während des Sinterns nicht mehr ausreichend schmelzen oder sich verbinden. Normale Gewichtsverhältnisse von anorganischem Material zu dem Polymeren reichen von etwa 3,5 bis etwa 15. Bevorzugte Verhältnisse des anor-

ganischen Materials zu dem Polymeren reichen von 4 bis 12, insbesondere von 3,5 bis 10.

Das anorganische Material muß gleichförmig in Form beispielsweise von kleinen Partikeln überall in der Polymerlösung dispergiert sein. Um eine derartige gleichförmige Verteilung zu erreichen, muß ausreichend gemischt werden. Obwohl eine gewisse Menge anorganischen Materials gelöst werden kann und dies sogar nützlich sein kann, um eine derartige gleichförmige Verteilung zu erreichen, ist dies im Hinblick auf die Erfindung nicht kritisch.

Das anorganische, in die Polymerlösung eingebrachte Material ist ein sinterbares anorganisches Material (wobei dieser Ausdruck Material einschließt, aus welchem ein Sinterbadmaterial hergestellt werden kann). Derartige Materialien bilden eine ausserordentlich große Gruppe von Materialien, die entweder als solche geeignet sind oder die in das gewünschte sinterbare anorganische Material umgewandelt werden können. Wenn beispielsweise die gewünschte Faser ein Metall, wie Nickel oder dessen Legierung, aufweisen soll, können entweder das Metall, dessen Oxide oder andere Verbindungen verwendet werden, die letztlich in derartige Metalle umgewandelt werden können.

Obwohl das erfindungsgemäße Verfahren insbesondere zur Herstellung von Metallhohlfasern, beispielsweise durch Reduktion von Metalloxiden in Elementarmetall oder durch Sintern des Metalls verwendbar ist, kann es benutzt werden, um Hohlfasern von irgendwelchen anorganischen Materialien herzustellen, die sinterbar sind (oder die in ein sinterbares Material umgewandelt werden können). Derartige anorganische Materialien sind oben angegeben. Die folgende, ins einzelne gehende Beschreibung ist auf Metallverbindungen beschränkt, die auf sinterbare Metalle reduzierbar sind.

Da die Reduktionstemperaturen natürlich unter dem Schmelz- oder Verdampfungspunkt der zu reduzierenden Verbindungen und des gebildeten Elementarmetalls liegen müssen, können die Metallverbindungen, die bei Temperaturen verdampfen oder übermäßig sublimieren, die unter denen liegen, bei welchen sie mit Wasserstoff oder Kohlenstoff reagieren, dessen Metallkomponente eine derart niedrige Verdampfungs- oder Sublimierungstemperatur hat (z.B. K, Na, Li, etc), nicht in zufriedenstellender Weise entsprechend dem erfindungsgemäßen Verfahren ohne besondere Überlegungen verwendet werden. (Obwohl die Verwendung von Wasserstoff, um eine Umgebung zum Reduzieren der Metallverbindungspartikel in Elementarmetall zu schaffen, bei der Erfindung bevorzugt angewendet wird, können auch andere Reduziermaterialien verwendet werden. Beispielsweise können die Metallverbindungen und insbesondere Nickel und Eisenoxide durch partielles oder vollständiges Substituieren von Kohlenmonoxid für die Wasserstoff-Reduktionsumgebung reduziert werden. Die Polymerbestandteile und Lösungsmittelsuren tragen ebenso zu einer derartigen Reduktionsumgebung bei).

Ausserdem ist die Metallverbindung selbst auf solche Materialien beschränkt, bei welchen die Reaktionsprodukte und nicht das Elementarmetall die Reaktionszone vor oder während des Sinterns der Hohlfaser verlassen. Die wichtigsten Metallverbindungen sind natürlich die Oxide, da diese Verbindungen am reichlichsten vorhanden sind und tatsächlich in dem Zustand sind, in welchem Metalle im allgemeinen als Fertigungsnebenprodukte und in natürlichen Erzkonzentraten gefunden werden. Andere Verbindungen, welche ebenfalls verwendet werden können, schließen Metallhalogenide, Hydroxide, Karbonate, Oxalate, Acetate, usw. ein.

Die Partikelgröße ist ohne Rücksicht auf das verwendete anorganische Material ein wichtiger Faktor bei der Herstellung der geforderten Hohlfasern. Kleine Partikel, die für eine

Verteilung in der Polymerlösung verwendet werden, haben gewöhnlich eine Größe von weniger als 15 μm , vorzugsweise 10 μm , und insbesondere 5 oder weniger μm . Im allgemeinen reichen Gemische derartiger Partikel bezüglich der Größenverteilung von einem Ende der Skala bis zum anderen. Die kleineren Partikelgrößen werden bevorzugt, um eine gleichförmige Verteilung zu erhalten. Um Glasfasern mit den geforderten Kennwerten zu erhalten, kann es notwendig sein, sehr kleine Partikel, d.h. von 1 μm oder weniger zu verwenden. Dies kann eine Partikelzerkleinerung und/oder Klassifizierung erfordern, um die geforderten Größen zu erreichen.

Bei der Anwendung der Reduktions- und Sinterverfahren auf durch Wasserstoff reduzierbare, verdichtete Metallverbindungen, wie Metalloxiden, Karbiden, usw. ist festgestellt worden, daß die sich ergebenden gesinterten Artikel mikroskopisch kleine Sprünge und Risse und eine im allgemeinen schlechte Oberfläche aufweisen. Dies wurde auf ein "Entgasen" der verdampften oder sublimierten Reaktionselemente und der Verdichtungsmittel zurückgeführt. Die Sprünge und Risse verschwanden nicht, während der anschließenden Sinterschritte und der schlechte Oberflächenzustand blieb bestehen. Dieses "Entgasen" wurde bei dem erfindungsgemäßen Verfahren nicht beobachtet.

Es wurde erwartet, daß ein Partikel mit einem im allgemeinen kleineren Durchmesser die Schwierigkeiten aufgrund des "Entgasens", der Rissebildung und der Oberflächenbildung verstärken würde, da die kleineren Partikel näher beieinander sind, und dadurch weniger Raum für ein Entweichen der entwickelten Reaktionsprodukte, d.h. von Gasen lassen würden. Es hat sich jedoch herausgestellt, daß dort, wo die kleineren Partikel verwendet werden, eine fehlerfreiere, im wesentlichen nichtporöse, kompakte Schicht hergestellt werden kann. Eine poröse Charakteristik existiert in jeder Hinsicht im wesent-

lichen nicht, wenn das Verfahren angewendet wird, um eine Haut auf der Hohlfaseroberfläche mit Hilfe von Partikeln unter einer Größe von etwa 1 μ m herzustellen.

Noch eine weitere Schwierigkeit bei der Verwendung sehr feiner Metallpartikel bezieht sich auf die Neigung vieler Metalle, zu oxydieren, wenn sie in Form von kleinen Partikeln Luft ausgesetzt werden. Beispielsweise neigen feine Eisenpartikel (von 40 μ m oder weniger) dazu, exotherm zu reagieren, wenn sie Luft ausgesetzt werden, um Eisenoxid-Partikel zu bilden. Folglich ist es schwierig, derartige Materialien zu behandeln, während die Oxidpartikel frei verfrachtet werden können und ohne weiteres behandelt werden können, ohne daß luftdichte Schutzhüllen vorgesehen oder spezielle Maßnahmen getroffen werden müssen, um spontane Reaktionen zu vermeiden. Das erfindungsgemäße Verfahren ist insbesondere mit Hilfe von Oxiden durchführbar, da Oxidpartikel oft bei der Metallbehandlung anfallende Nebenprodukte sind, und folglich ohne weiteres zu niedrigen Preisen zur Verfügung stehen. Beispielsweise stehen Eisenoxid-Partikel ohne weiteres zur Verfügung, die als Nebenprodukt beim Beizen mit Salzsäure erhalten werden. Andere Quellen für Eisenoxid-Partikel sind Staub von basischen Sauerstoffkonvertern, Rost, Mahlstaub und hochgradiges Eisenerz. Nickeloxid ist zu Nennpreisen verfügbar.

Metallverbindungspartikel einer allgemeinen Form (z.B. kugelförmige, längliche, nadelförmige oder stabförmige, usw.) können gemäß der Erfindung verwendet werden. Metalloxidpartikel, die durch eine Zerstäubungstrocknung einer gelösten Metallverbindung erhalten worden sind, können bessere Hohlfasern schaffen. Genaue Partikelgrößen-Bestimmungen von kleinen Partikeln sind schwer zu erhalten, insbesondere wenn die Partikelgröße Partikel einschließt, die im Durchmesser (oder in ihrer kleinsten Abmessung) kleiner als 10 μ m sind. Derartige Bestimmungen sind meist schwierig, wenn die Partikel keine gleichmässige Form haben. Beispielsweise haben

viele Partikel wahrscheinlich eine verhältnismässig langgestreckte Form, so daß es schwierig ist, die kleinste Abmessung des Partikels zu bestimmen. Langgestreckte Partikel gehen nicht durch ein Sieb mit einer Maschenweite hindurch, welches für verhältnismässig symmetrisch geformte Partikel äquivalenter Masse ausgelegt ist. Folglich ändern sich die Partikelgröße und die Partikelgröße-Bestimmungsmessungen ganz erheblich für ein vorgegebenes Material bei den bekannten Verfahren und den Verfahren zur Durchführung derartiger Bestimmungen.

Verhältnismässig genaue Bestimmungen kleiner Partikelgrößen können mit Hilfe des Coulter-Zählverfahrens durchgeführt werden. Bei diesem Verfahren werden die Partikel in einer elektrisch leitenden Flüssigkeit schwebend gehalten und müssen durch eine kleine Öffnung fließen. Mit Hilfe von zwei eingetauchten Elektroden, und zwar einer auf jeder Seite der Öffnung, fließt ein Strom über die Öffnung. Wenn die Partikel durch die Öffnung fließen, wird die Änderung des elektrischen Widerstands zwischen den Elektroden gemessen, um daraus die Partikelgröße zu bestimmen. Die Abmessung wird somit hauptsächlich aufgrund der Partikelmasse bestimmt und wird nicht durch die Form beeinflusst.

Das erfindungsgemäße Verfahren nutzt bei der Verwendung von Metallverbindungen den "aktiven" Zustand des Metalls nach einer Reduktion der Metallverbindungspartikel und vor dem Sintern aus. Metallpartikel neigen dazu einen dünnen Oxidüberzug oder eine entsprechende Schicht anzunehmen, und tatsächlich müssen beinahe alle Metallpulver mit einer feinen Partikelgröße eine derartige Schicht annehmen oder mit ihr versehen werden, um ein schnelles Oxidieren zu verhindern oder um die pyrophore Natur derartiger Materialien aufzuheben. Durch einen derartigen Überzug werden die Partikel "passiv", so daß sie in einer normalen Atmosphäre behandelt werden können. Ein derartiger Überzug ist jedoch schwer zu reduzieren

und verzögert das Sintern. Wenn Metallverbindungspartikel entsprechend dem erfindungsgemäßen Verfahren zu Elementarmetallen reduziert werden und derartige Metalle nach der Reduktion gesintert werden, ohne daß sie einer oxidierenden Umgebung ausgesetzt werden, werden gemäß der Erfindung Hohlfasern mit ausgezeichneten Eigenschaften erhalten.

Metallegierungen können geschaffen werden, indem das anorganische Material der erfindungsgemäßen Faser in einfacher Weise mit Partikeln von Metallverbindungen, z.B. Metalloxiden gemischt wird und dies Gemisch in der Polymerlösung dispergiert wird. Derartige Legierungen können brauchbare Kennwerte bezüglich der Festigkeit der Diffusität und der chemischen Widerstandsfähigkeit schaffen. Beispiele für derartige Legierungen sind solche mit Nickel und Eisenoxiden.

Bei einem anderen brauchbaren Verfahren zum Herstellen von Metallhohlfasern mit dem erfindungsgemäßen Verfahren werden Metallpartikel mit den speziellen Metallverbindungen verbunden. Insbesondere werden die Metallpartikel mit den Metallverbindungen vor dem Dispergieren in der Polymerlösung vermischt. Das Reduzieren und Sintern kann (bei dem erfindungsgemäßen Verfahren) bei den üblichen Temperaturen in der üblichen Atmosphäre erreicht werden. Die Sintertemperaturen können hoch genug sein, um eine Diffusion des elementaren Metalls in das reduzierte Grundmetall für eine Legierungsbildung zu bewirken. Folglich kann es notwendig oder wünschenswert sein, eine etwas höhere Sintertemperatur anzuwenden, wenn das elementare Metall eine niedrige Diffusionsgeschwindigkeit hat. Wenn die Sintertemperatur des elementaren Metalls (oder die Temperatur, bei welchem eine Diffusion des elementaren Metalls in das Grundmetall stattfindet) höher ist als der Schmelzpunkt des Grundmetalls, kann keine Legierungsbildung erreicht werden. Bei der letzt erwähnten Möglichkeit können jedoch das elementare Metall oder seine Oxide durch Dispersion das Grundmetall verfestigen.

Partikel können zusätzlich verwendet werden, um ein Schrumpfen der gesinterten Faser zu vermindern. Bei einem Sinterverfahren schrumpft das Metallstück in seinen Aussenabmessungen infolge der Beseitigung von Hohlräumen zwischen den Partikeln, wenn die Partikel zu einer festen Masse schrumpfen. Wenn das anorganische Material Metallverbindungen, wie Metalloxide aufweist, die entsprechend dem erfindungsgemäßen Verfahren zuerst reduziert und dann gesintert werden, wird ein derartiges Schrumpfen bzw. ein solcher Schwund aufgrund der Tatsache betont, daß die reduzierten Partikel kleiner sind als die Metallverbindungs-partikel und somit größere Hohlräume zwischen den Partikeln schaffen sollten. Ein derartiges Schrumpfen kann vermindert oder auf ein Minimum herabgesetzt werden, indem elementare Metallpartikel zu den Metallverbindungs-partikeln in den Polymerlösungen hinzugefügt werden. Beispielsweise können bis zu 50 Gew. % Nickelpartikel den Nickeloxidpartikeln hinzugefügt werden, um ein Schrumpfen der sich ergebenden Hohlfasern zu verringern. Die Partikelgröße der elementaren Metallpartikel ist vorzugsweise sehr klein, da solche dispergierte Partikel schnell und gleichmässig in ein Matrixmetall diffundieren.

Wenn ferner die Metallverbindung einen Anteil von dispergierten, nichtreduzierbaren (oder diffundierbaren) Materialien gesteuerter Partikelgröße einschließen, kann dies eine durch Dispersion verfestigte, gesinterte Faser ergeben. Die Partikel können aus elementaren Metallen bestehen, welche bei einer höheren Temperatur als das gesinterte Material der Faser sintern.

Wie oben ausgeführt, kann das sinterbare anorganische Material ein Material sein, welches das Fasermaterial ohne eine chemische Modifikation aufweist, oder es kann ein Material sein, das durch eine chemische Modifikation in eine gewünschte Form umgewandelt wird. Wie oben ausführlich dargelegt, veranschaulichen Metallverbindungen, insbesondere Metalloxide, die zu elementaren Metallen reduziert werden, die letzterwähnten Materialien. Wenn Metallfasern bzw. -Fäden gewünscht werden, erforder-

dern diese Oxide vor oder während des Sinterns eine Reduktion in das elementare Metall. Andere Materialien, mit welchen das erfindungsgemäße Verfahren durchführbar ist, sind solche, die eine Oxidation oder sowohl eine Oxidation als auch eine Reduktion erfordern, um das Material mit der endgültigen Hohlfaser zu bilden. Obwohl diese Verfahren nicht im einzelnen für Metallverbindungen beschrieben sind, sind auch diese Materialien, welche vor dem Sintern oxidiert werden können, bei dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendbar. Andere anorganische Materialien, die durch gleichzeitige Oxidation und Reduktion vorgesehen sein können, sind auch bei dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendbar. Ein Beispiel für diese Materialien ist die gleichzeitige Oxidation und Reduktion von Aluminium oder Titan und Eisen- oder Nickeloxid. Die folgenden Materialien, die diese Materialien veranschaulichen, die die endgültigen Fasern ohne eine chemische Änderung, d.h. ohne eine Reduktion und/oder Oxidation bilden können, sind Metalle, Keramik, wie Aluminiumoxid, β -Aluminiumoxid, Glas, Mullit, Siliziumoxid usw..

Die ein anorganisches Material enthaltende Polymerlösung kann auch andere Zusätze enthalten, um diesen und nachfolgende Verfahrensschritte, beispielsweise insbesondere das Extrudieren und die Faserbildung, zu unterstützen. Benetzungsmittel, wie Sorbitan-Monomalmitat, usw., werden verwendet, um das anorganische Material mit dem Lösungsmittel der Polymerlösung zu benetzen. Weichmacher, wie N,N-Dimethylauramid usw. sind verwendbar, um eine polymere Vorläuferfaser-Biegsamkeit zu schaffen.

Extrudieren einer anorganisches Material enthaltenden Polymerlösung

Zum Herstellen von Hohlfasern gemäß der Erfindung können die verschiedensten Extrudierbedingungen und -voraussetzungen angewendet werden. Wie vorstehend ausgeführt, kann der Gewichtsprozentsatz des Polymeren in der Lösung sehr unterschiedlich

sein, aber reicht aus, um eine Hohlfaser bei den Extrudier- und Faserbildungsbedingungen zu schaffen. Wenn das anorganische Material, das Polymer und/oder das Lösungsmittel Schmutzstoffe, wie Wasser (Makro) Teilchen usw. enthalten, sollte die Menge an Schmutzstoffen ausreichend niedrig sein, um ein Extrudieren zuzulassen und/oder um die nachfolgenden Verfahrensschritte oder die endgültige Faser nicht zu stören oder nachteilig zu beeinflussen. Erforderlichenfalls können Schmutzstoffe aus der Polymerlösung durch Filtrierverfahren entfernt werden. Der Filtrierung müssen Schmutzpartikel entfernt werden, während die Partikel von anorganischem Material durchgelassen werden müssen. Bei einer derartigen Filtrierung müssen auch Partikel von anorganischem Material entfernt werden, welche über der gewünschten Partikelgröße liegen. Das Vorkommen von übermässigen Gasmengen in der anorganisches Material enthaltenden Polymerlösung führt zu der Bildung von großen Hohlräumen und zu einer unerwünschten Porosität in der polymeren Vorläufer-Hohlfaser. Folglich eignen sich auch Entgasungsverfahren. Derartige Entgasungs- und/oder Filtrierverfahren können unmittelbar nach oder während der Herstellung der ein anorganisches Material enthaltenden Polymerlösung durchgeführt werden oder sie können unmittelbar vor oder während des Extrudierens durchgeführt werden.

Die Größe der Hohlfaser-Spinn Düsen ändert sich bezüglich der gewünschten Innen- und Aussendurchmesser der resultierenden polymeren Vorläufer-Hohlfaser. Auch kann sich die Form der Spinn Düsen ändern, d.h. sie kann hexagonal, länglich, sternförmig usw. sein. Die Spinn Düsen sind im allgemeinen kreisförmig und können Aussendurchmesser von beispielsweise etwa 75 bis 6000 μm bei einem Aussendurchmesser der Mittennadel von etwa 50 bis 5900 μm bei einer Einspritzkapillaren in der Mittennadel aufweisen. Der Durchmesser einer Einspritzkapillaren kann sich innerhalb der durch die Nadel festgelegten Grenzen ändern. Die das anorganische Material enthaltende Polymer-

lösung wird häufig unter einer im wesentlichen inerten Atmosphäre gehalten, um eine Verschmutzung und/oder Koagulation des Polymeren vor dem Extrudieren zu verhindern und um übermäßige Brandrisiken bei flüchtigen und brennbaren Lösungsmitteln zu vermeiden. Eine geeignete Atmosphäre ist Trockenstickstoff.

Die Temperatur, um ein Extrudieren der anorganisches Material enthaltenden Polymerlösung vorzubereiten, kann in einem weiten Bereich geändert werden. Im allgemeinen reicht die Temperatur aus, um eine unerwünschte Koagulation oder Abscheidung vor dem Extrudieren zu verhindern. Die Temperatur kann im allgemeinen von etwa 15° C bis etwa 100° C, vorzugsweise von etwa 20° C bis etwa 75° C reichen. Der Druck für das Extrudieren liegt normalerweise innerhalb der Bereiche, die bei Faserspinnvorgängen üblich sind. Der Druck hängt beispielsweise von den gewünschten Extrudiergeschwindigkeiten, der Spinndüsen-Öffnungsgröße und der Viskosität der das anorganische Material enthaltenden Polymerlösung ab. Hierbei ist insbesondere zu beachten, daß verhältnismässig niedrige Drucke bei dem erfindungsgemäßen Verfahren angewendet werden können. Hierdurch unterscheidet es sich von Verdichtungsverfahren, welche oft hunderte Atmosphären Druck erfordern, um verdichtete und gesinterte Gegenstände zu schaffen. Die bei der Erfindung angewendeten Drucke reichen normalerweise von etwa 1 atm bis zu 5 atm oder höher.

Die Fasern können auch durch eine Anzahl Spinndüsen extrudiert werden. Hierdurch ist dann die gleichzeitige Bildung von Vielfachfasern möglich, wobei beispielsweise dasselbe Koagulier- oder Erstarrungsbad verwendet wird. Wenn eine Anzahl Spinndüsen verwendet werden, ist auch ein Verdrillen mit den Vorläuferfasern während oder nach der Faserbildung möglich.

Hierdurch ist eine besonders gute Möglichkeit gegeben, Mehrfachfaser-Schnüre zu schaffen, die insbesondere für eine gute Fluidverteilung in den äusseren Faserwand-Diffusionsflächen geeignet sind, wenn sie zu Bündeln von vielen Fasern verbunden sind. Solche verdrillte Fasern sind besonders brauchbar, um

gewünschte Packungsanteile zu erreichen, wenn die Schnüre in einem Bündel zusammengefaßt sind, und haben eine ausgezeichnete Fluidverteilung zur Folge. Hierin besteht ein Unterschied zu Bündeln mit verhältnismässig geraden Fasern, welche im allgemeinen nicht solche erwünschte Fluidverteilungsmuster aufweisen können.

Bildung der polymeren Vorläufer-Hohlfaser

Im allgemeinen sind faserbildende Spinnmethoden auf dem Gebiet der Kunstfaserherstellung bekannt. Diese Kenntnisse können in vorteilhafter Weise bei der Faserbildung des erfindungsgemäßen Verfahrens angewendet werden. In ähnlicher Weise sind Verfahren entwickelt worden, um polymere Hohlfasern mit Wandstrukturen mit einem radial anisotropen inneren Hohlraumvolumen zu schaffen. Derartige Verfahren können auch ohne weiteres bei der Faserbildung nach der Erfindung angewendet werden. Die letzterwähnten Verfahren sind z.B. in den folgenden US-PS'en 3 674 628; 3 724 672; 6 884 754 und 4 055 696 beschrieben. Die Faserbildung kann mittels Naß- oder Trockenspinnverfahren durchgeführt und gesteuert werden, d.h. die Spinndüse kann sich in dem Koagulierbad befinden oder aus diesem entfernt werden. Das Naßverfahren wird oft bevorzugt und kann vorteilhaft angewendet werden.

Die Koagulation kann dadurch bewirkt werden, daß die zu bildende bzw. zu formende Faser in Kontakt mit einem Koagulierbad gebracht wird. Bei der äusseren Umfangszone reicht es aus, die zu bildende Faser in das Koagulierbad laufen zu lassen. Die innere Umfangszone kann einer Koagulation ausgesetzt werden, indem ein Fluid (welches das Polymer in der Polymerlösung koaguliert) in die Bohrung der zu bildenden Faser gespritzt wird. Das Fluid kann beispielsweise Luft, Isopropyl-Alkohol, Wasser, u.ä. aufweisen; die Größe der polymeren Vorläufer-Hohlfaser kann durch eine erhöhte Strömung des in die Bohrung eingespritzten Fluids erhöht werden.

Ein das Polymer im wesentlichen nichtlösendes Verdünnungsmittel kann als Koagulierungsmittel in dem Koagulierungsbad verwendet werden. Da Koagulierungsmittel ist normalerweise mit dem Lösungsmittel der Polymerlösung mischbar. Die Natur des gewählten Koagulierungsmittels hängt von den bei dem Polymer verwendeten Lösungsmittel ab, und die Wahl hängt von Kriterien ab, die beim Faserspinnen bekannt sind. Unter einem "leistungsfähigen Koagulierungsmittel" wird ein Mittel verstanden, in welchem das Polymer schnell ausfällt. Mit einem "milden Koagulierungsmittel" ist ein Mittel gemeint, in welchem das Polymer langsam ausfällt. Vorteilhafterweise wird Wasser als das Hauptkoagulierungsmittel in dem Koagulierungsbad verwendet. Andere Koagulierungsmittel sind Äthylenglykol, Polyäthylenglykol, Propylenglykol, Methanol, Äthanol und Propanol, usw.. Die Stehzeit für die extrudierte Faser in dem Koagulierungsbad reicht zumindest aus, um eine angemessene Verfestigung der Faser zu gewährleisten. Die äussere Umfangzone wird durch eine Wechselwirkung mit dem Koagulierungsmittel und/oder durch Kühlung gebildet. Zum Kühlen kann die anorganisches Material enthaltende, extrudierte Polymerlösung in Kontakt mit einem Gas bei einer Temperatur unter der Gellieretemperatur der Polymerlösung gebracht werden. Wenn auf diese Weise geliert wird kann das Kühlgas einer verhältnismässig schnellen Translationsbewegung ausgesetzt werden, welche in einer Richtung parallel zu der der Hohlfaser ausgerichtet sein kann. Dies Gas kann zusätzlich mit Wasserdampf oder mit Dampf eines anderen nichtlösenden Verdünnungsmittels geladen werden.

Das Abbinden der inneren Umfangzone kann in ähnlicher Weise durch eine Wechselwirkung mit einem Koagulierungsmittel in dem eingespritzten Fluid und/oder durch Kühlen mit Hilfe der Temperatur des eingespritzten Fluids erreicht werden. Wenn ein Gellieren in dem Koagulierungsbad erreicht wird, kann das Bad zusätzlich zu seiner Gellierwirkung auch eine Koagulierungswirkung haben. Die Temperatur des Koagulierungsbads kann auch stark variieren, z.B. von -15° bis 95° C oder mehr, und liegt meistens

bei 1° bis 35° C, beispielsweise bei etwa 2° bis 35° C. Die Temperatur des in die Bohrung eingespritzten Fluids kann bei etwa -15° bis 95° C, vorzugsweise bei etwa 1° bis 35° C, liegen.

Zur Bildung bzw. Formung der polymeren Vorläufer-Hohlfasern gemäß der Erfindung kann die Wandstruktur des radial anisotropen inneren Hohlraumvolumens mit Hilfe verschiedener Temperaturen und Zusammensetzungen des Koagulierbads und des in die Bohrung eingespritzten Fluids durchgeführt werden. Um beispielsweise ein hohes inneres Hohlraumvolumen zu erreichen, sollte das Koaguliermittel entweder in dem Koagulierbad (für die äussere Umfangszone) oder in dem die Bohrung eingespritzten Fluid (für die innere Umfangszone) ein leistungsfähiges Koaguliermittel sein oder es sollte eine höhere Konzentration eines Koaguliermittels aufweisen. Um niedrigere bzw. kleinere innere Hohlraumvolumen zu erreichen, können milde Koaguliermittel verwendet werden. Unterschiedliche Temperaturen beeinflussen ebenfalls die Koaguliergeschwindigkeit.

Die Wandstruktur kann beispielsweise durch die Pumpgeschwindigkeit bei einer vorgegebenen Aufwickelgeschwindigkeit, durch die in die Bohrung eingespritzte Fluidmenge, durch den Dehnungsgrad, usw. geändert werden. Eine kompakte Schicht an der Außenfläche der Faserwand kann beispielsweise durch Verwenden eines sehr milden Koaguliermittels, oder einer niedrigen Konzentration in dem Koagulierbad erhalten werden. Eine kompakte Schicht an der Innenfläche der Faserwand kann beispielsweise durch Verwenden eines sehr milden Koaguliermittels (oder einer niedrigen Konzentration) in dem in die Bohrung eingespritzten Fluid erhalten werden. Eine kompakte Schicht im Innern der Faserwand kann beispielsweise durch Verwenden eines sehr leistungsfähigen Koaguliermittels sowohl in dem Koagulierbad als auch in dem in die Bohrung eingespritzten Fluid erhalten werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren schafft besonders erwünschte anisotrope Hohlfasern, welche eine im wesentlichen nicht poröse kompakte Schicht haben. Derartige Schichten sind als innere und/oder äussere Häute oder sind im Innern der Faserwand vorhanden. Die im wesentlichen nichtporöse, kompakte Schicht kann gewöhnlich mit Hilfe der vorbeschriebenen Verfahren erreicht werden.

Nach dem Koagulieren der Faser kann sie gewaschen werden, um das Lösungsmittel zu entfernen, indem sie beispielsweise mit der Koagulierbad-Lösung oder mit anderen nichtlöslichen Verdünnungsmitteln gewaschen wird, die mit dem Lösungsmittel der Polymerlösung mischbar sind. Die Vorläufer-Hohlfaser kann auch in einem Wasser- oder einem anderen Flüssigkeitsbad gelagert werden.

Die Extrudier- und Faserbildungsbedingungen sind vorzugsweise solche, daß die Faser nicht übermässig gedehnt wird. Obwohl es nicht erforderlich ist, kann sie beispielsweise auf etwa das 1- bis etwa 5-fache gedehnt werden. Häufig liegen die Extrudier- und Faserbildungsgeschwindigkeiten im Bereich von etwa 5 bis 100m/min, obwohl auch höhere Geschwindigkeiten angewendet werden können, vorausgesetzt, daß die Faser nicht übermässig gedehnt wird und eine ausreichende Verweilzeit in dem Koagulierbad vorgesehen ist. Durch das Dehnen wird im allgemeinen die polymere Vorläufer-Hohlfaser verfestigt. Das Dehnen ermöglicht auch eine erhöhte lineare Produktivität und kleinere Faserdurchmesser bei einer vorgegebenen Spinndüse.

Es kann auch ein Temperverfahren durchgeführt werden, um die polymere Vorläufer-Hohlfaser festzumachen. Sowohl die Dehn- als auch die Temperverfahren können durchgeführt werden, wenn die Faser beispielsweise durch kochendes Wasser läuft.

Ein weiteres wichtiges Merkmal, aber keine Beschränkung bei der Hohlfaser-Wandstruktur ist das Vorhandensein einer kompakten Schicht mit einem Minimum an "Fehlern".

Dieser Begriff, wenn er nachfolgend verwendet wird, bezieht sich auf Fehler oder Defekte in der kompakten Schicht, durch welche bei normalen Betriebsbedingungen sowohl erwünschte als auch unerwünschte Fluida ohne die gewünschte Unterscheidung hindurchgehen können. Der obere Grenzwert bei Fehlern oder Defekten ist aus einer Anzahl Gründen in jedem System ein Kompromiß. Einige Systeme erfordern aus Gründen der Wirtschaftlichkeit eine sehr hohe Selektivität, während andere nur eine mittelmässige Selektivität erfordern, um mit anderen Trennverfahren konkurrieren zu können. Obwohl Vorsichtsmaßnahmen bei der Hohlfaserherstellung und -handhabung getroffen werden sollten, um die Fehler und Defekte auf ein Minimum herabzusetzen, ist die zumutbare Anzahl und Größe der Fehler in Abhängigkeit von der Anwendung der Faser verschieden.

Die Vorläufer-Hohlfasern aus einem mit einem anorganischen Material beladenen Polymeren können späteren Verfahrensschritten unterzogen werden, oder können in einer Vorläufer-Monofilament-Form oder als verdrillte Schnüre beispielsweise auf Spulen aufgewickelt und gelagert werden. Die Vorläuferfasern sind biegsam und haben eine vernünftige Festigkeit und können im Hinblick auf eine Beschädigung ohne allzugroße Bedenken benutzt werden.

Nachdem die Vorläuferfasern mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens erhalten ist, kann sie in bekannter Weise getrocknet werden. Die Fasern werden im allgemeinen, aber nicht notwendigerweise, vor der weiteren Verarbeitung getrocknet, um das organische Polymer zu entfernen. Das Trocknen wird bei etwa 0° bis 90°, vorteilhafterweise bei etwa Raumtemperatur, z.B. bei etwa 15° bis 35° C und bei etwa 5 bis 95 %, vorteilhafterweise bei etwa 40 bis 60 % relativer Feuchtigkeit durchgeführt.

Die Vorläuferfaser weist das Polymer in kleinerer Menge auf, das als fortlaufender kontinuierlicher Faserträger für das anorganische Material wirkt, welches gleichförmig überall in dem Polymeren verteilt ist. Im allgemeinen ist das Polymer in der Vorläuferfaser in Konzentrationen vorhanden, die wesentlich kleiner als 50 Gew. % und oft weniger als 25, 15 oder weniger als etwa 5 Gew.% sind. Der Hauptbestandteil in der Vorläuferfaser ist natürlich das anorganische Material. Andere Materialien können allerdings im allgemeinen nur in kleinen Mengen in der Vorläuferfaser vorhanden sein. In Fig. 1 ist eine nach dem vorstehend beschriebenen Verfahren hergestellte, polymere Vorläufer-Hohlfaser dargestellt.

Nach der Bildung der polymeren mit anorganischem Material beladenen Vorläufer-Hohlfaser wird die Faser vorzugsweise getrocknet oder, wie oben ausgeführt, getrocknet und gelagert, oder wird unmittelbar einer Verarbeitung zugeführt, um das organische Polymer aus der Faser zu entfernen. Dies kann durch Erwärmen erreicht werden, um das anorganische Polymer zu zersetzen und/oder reagieren zu lassen. Dies kann auch in einer inerten oder Reduktionsatmosphäre erreicht werden, um die Reduktion des anorganischen Materials zu unterstützen, obwohl dies nicht immer notwendig ist. Wie oben ausgeführt, können die von dem organischen Polymer gebildeten Reaktionsprodukte dazu dienen, die anderen Verfahrensschritte zu steigern. Beispielsweise dienen der in dem Polymer vorhandene Wasser- und Kohlenstoff als eine ausgezeichnete Reduktionsumgebung. Diese Umgebung hilft mit, Metallverbindungen, z.B. Oxide zu dem elementaren Metall zu reduzieren.

Die anorganisches Material enthaltende Faser kann wahlweise einer Reduktion und/oder einer Oxidation unterzogen werden. (Es ist nämlich festgestellt worden, daß entweder eine Reduktion oder eine Oxidation notwendig sein kann, wenn das in der Polymerlösung dispergierte, anorganische Material in der chemischen Form vorliegt, die für das Sintern erwünscht ist).

Vorzugsweise wird eine entsprechende Atmosphäre geschaffen, unmittelbar bevor die Faser der Reduktion- und/oder Oxidationstemperatur ausgesetzt wird. Beispielsweise kann dies für eine Reduktion dadurch erreicht werden, daß die polymere, mit einem reduzierbaren anorganischen Material beladene, Vorläuferhohlfaser fortlaufend und kontinuierlich durch einen üblicherweise vorhandenen Ofen läuft. Eine beispielsweise Wasserstoff aufweisende Atmosphäre kann gegenläufig hindurchströmen und mit ihr in Kontakt kommen. Wenn die Faser zuerst mit der Ofenwärme in Kontakt kommt, vergasen die zurückgebliebenen, flüchtigen Bestandteile. Wenn die Temperatur sich der Reduktionstemperatur nähert, werden das reduzierbare, anorganische Material, beispielsweise Metallverbindungen beispielsweise zu elementarem Metall reduziert, und die Reaktionsprodukte vergasen.

Bei der Erfindung und bei der vorliegenden Beschreibung können sich der Temperaturbereich, bei welchem es zu einer Polymerentfernung und zu einer Reduktion und/oder Oxidation kommt, und die Sinteremperaturen bis zu einem gewissen Grad überlappen. Mit anderen Worten, es kann zu einer gewissen Sinterung bei Temperaturen kommen, bei welchen das Polymer entfernt und eine Reduktion und/oder Oxidation durchgeführt wird, obwohl vorzugsweise die Temperatur so gewählt ist, daß die Reduktion unmittelbar vor dem Sintern stattfindet. Die bevorzugten Temperaturen, bei welchen reduzierbare, anorganische Materialien d.h. Metallverbindungen reduzieren, sind dem Fachmann bekannt, oder ihre Bestimmung ist gewöhnlich ausreichend bekannt.

Die bevorzugte Reduktionsumgebung kann durch eine Atmosphäre geschaffen werden, welche eine Wasserstoffquelle abgibt. Beispielsweise kann eine derartige Atmosphäre Wasserstoff, gespaltene Kohlenwasserstoffe, dissoziierten Ammoniak, Kombinationen daraus, Kombinationen eines oder mehrerer derartiger Gase und andere Gase oder Dämpfe aufweisen, welche materiell die Reduktionsreaktion nicht stören. Die Reaktionsprodukte aus der

Zersetzung und/oder Oxidierung des Polymeren sind wertvolle Hilfen bei der Schaffung der Reduktionsatmosphäre. Feste Reduktionsmaterialien, wie beispielsweise Kohlenstoff, können in Verbindung mit einem wasserstoffliefernden Gas nur verwendet werden, wenn die Reaktionsmittel (z. B. Co und CO_2) entsprechend "vergasen" und keine Restelemente in der gesinterten Faser zurückbleiben, welche die geforderten Fasereigenschaften stören. Beispielsweise kann Kohlenstoff ein gewünschter Zusatz zu dem Oxidpulver sein. Kohlenstoff kann auch verwendet werden, wenn das Endprodukt karbidhaltig ist, z. B. eine Stahlzusammensetzung, bei welcher der Rest Kohlenstoff ein notwendiges Element für die endgültige Faser ist.

Eine Oxidation anorganischen Materials kann bei entsprechenden Temperaturen unter entsprechenden Drücken und in entsprechenden Atmosphären durchgeführt werden. Luft ist die bevorzugte Atmosphäre. Die Oxidationstemperaturen sind allgemein bekannt oder ohne weiteres feststellbar. Es kann zu einer gleichzeitigen Oxidation und Reduktion beispielsweise bei der Bildung von Cermet kommen. Die resultierende, ein sinterbares anorganisches Material aufweisende Faser kann unmittelbar aus einer Sinterzone abgeleitet werden.

Unter dem Begriff "Sintern" wird eine Anhäufung bzw. Ansammlung durch Verschmelzen oder Verbinden des sinterbaren anorganischen Materials an zumindest der Stelle verstanden, an welcher das Partikelmaterial eine monolithische Struktur bildet. Durch Sintern soll im Vergleich zu einer Faser, die den vorbeschriebenen Schritten unterzogen wurde und nicht gesintert worden ist, eine Faser mit einer Festigkeit geschaffen werden. Das Sintern muß unter Bedingungen durchgeführt werden, die sicherstellen, daß der geforderte Valenzzustand reicht oder bei ausreichender Temperatur und ausreichend lang erhalten wird, um das Verschmelzen und Verbinden durchzuführen.

Bei der Herstellung der Hohlfasern gemäß der Erfindung gibt es wenige oder gar keine Beschränkungen bezüglich der Auf-

heizgeschwindigkeit beim Sintern. Beispielsweise kann das Sintern einer Nickel-Eisen-Legierungsfaser von etwa 950° C bis etwa 1200° C für 15 bis 5 min. durchgeführt werden. Die unter diesen Bedingungen hergestellte Nickel-Eisen-Legierungsfaser ist ausgezeichnet. Im allgemeinen sind ähnlich wie die Reduktions- und Oxidationstemperaturen die bevorzugten Sintertemperaturen der anorganischen Materialien allgemein bekannt oder ohne weiteres zu ermitteln.

Während des Entfernens des organischen Polymeren, der wahlweise durchgeführten Reduktion und/oder Oxidation des anorganischen Materials und während des Sinterns müssen entsprechende Bedingungen eingehalten werden, um eine Beschädigung oder Zerstörung an der Faserwandstruktur und deren Beschaffenheit zu vermeiden. Ein Schrumpfverhältnis (von Endfaser zu Vorläuferfaser) von etwa 0,2 bis etwa 0,9, üblicherweise von 0,3 bis 0,6 kann erwartet werden. Das heißt, die Vorläuferhohlfaser wird oft mit einer beträchtlichen Größenverminderung in die endgültige Hohlfaser umgewandelt. Dies wird während dieser Verfahrensschritte erwartet. Beispielsweise wird die Faser in der Länge wesentlich verkürzt, und der Faser-Aussendurchmesser, ihre Wandstruktur und die kompakte Schicht werden, obwohl ihre Relativbeziehung erhalten bleibt, in der Größe verkleinert. Während dieser Schritte müssen Einrichtungen vorgesehen sein, um die Faser zu verarbeiten, wenn sie schrumpft. Besonders kritisch ist der Zeitpunkt unmittelbar vor dem Sintern, da die Faser da ziemlich spröde und damit zerbrechlich ist. Zu diesem Zeitpunkt muß besonders darauf geachtet werden, daß Einrichtungen vorgesehen sind, um ein derartiges Schrumpfen zu gewähren, ohne daß die Faser beschädigt wird. Wenn beispielsweise die Faser zu diesem Zeitpunkt an einer Förderfläche haften sollte, kann sie brechen, wenn sie schrumpft. Ein Verfahren, die Faser zu diesem Zeitpunkt zu behandeln, besteht darin, eine Vorläuferfaser oder eine Vorläuferfaserschnur zuzuführen, welche vorbehandelt sein kann, um bessere Verarbeitungseigenschaften in dem Ofen mittels eines Förder-

bandes zu schaffen, welches aus Material hergestellt ist, das unter Betriebsbedingungen in dem Ofen nicht an der Faser haftet. Dies Förderband kann die Faser mit der Geschwindigkeit der Endfaser befördern, mit welcher sie den Ofen verläßt. Die Vorläuferfaser-Zuführungsgeschwindigkeit ist höher als die Endfaser-Geschwindigkeit. Die Vorläufer-Zuführungsgeschwindigkeit kann bezüglich der auftretenden Schrumpfung eingestellt werden.

Diese Fasern, die eine kompakte Schicht haben, können behandelt und verarbeitet werden, um eine poröse kompakte Schicht zu erhalten, indem beispielsweise die kompakte Schicht mit einem Fluid behandelt wird, das eine gewisse Wechselwirkung zu dem Material der kompakten Schicht hat, um eine poröse kompakte Schicht zu erzeugen. Beispielsweise kann eine polymere, Nickeloxid enthaltende Vorläuferfaser und eine kompakte Schicht eine gleichförmig poröse Oberfläche ergeben, indem Ammoniakgas in die Atmosphäre in dem Ofen eingeleitet wird. Die in Fig. 6 dargestellte Mikrophotographie zeigt eine derartige gleichförmig poröse, kompakte Schicht.

Ein anderes Mittel, um eine poröse, kompakte Schicht zu erhalten, besteht darin, eine verhältnismässig kleine Menge feinen partikelförmigen Materials einzuleiten, das an dem Sintern nicht oder in einem geringen Maß beteiligt ist. Das Einbringen von solchen feinen partikelförmigen Materialien in die ein anorganisches Material enthaltende Polymerlösung während ihrer Herstellung hat zu einer porösen kompakten Schicht in der endgültigen anorganischen Faser geführt.

Ein besonders wichtiges Merkmal der erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, Fasern mit im wesentlichen nichtporösen kompakten Schichten bequem herstellen zu können. Dies Merkmal ist überraschend, da das Polymer der polymeren Vorläuferfaser die fortlaufende, kontinuierliche Phase ist, welche, wie oben ausgeführt, entfernt wird. Es hat sich herausgestellt, daß,

obwohl das Polymer aus der kompakten Schicht einer Vorläuferfaser entfernt wird, die endgültige Faser nach dem Sintern gewöhnlich im wesentlichen nicht porös ist. Obwohl vorherzusehen ist, daß es zu einer Schrumpfung und einer Verkleinerung der Zwischenräume zwischen den Partikeln der anorganischen Materialien kommen kann, wenn das anorganische Material einer Reduktion, Oxidation und/oder Sinterung unterzogen wird, ist die Bildung einer kompakten Schicht, die im wesentlichen nicht porös ist, d.h. die Fluida, z.B. Gas, im wesentlichen nur durch Diffusion durchläßt, sowohl erwünscht als auch unerwartet. So scheint es überall zu der Faserwandstruktur zu kommen, ganz gleich, wo das Polymer entfernt wird. Es ist insbesondere festgestellt worden, daß es bei Metallverbindungen, z.B. Oxiden, zu einer Umwandlung in elementares Metall kommt.

Die im wesentlichen anorganische, monolithische Hohlfaser mit einer Wandstruktur mit einem radial anisotropen, inneren Hohlraumvolumen, die sich aus dem vorher beschriebenen Verfahren ergibt, wird stark mit einer Vorläuferfaser oder -fasern aus den dazwischenliegenden Verfahrensschritten verglichen. Die endgültigen Fasern sind biegsam und geschmeidig genug, um auf Spulen gewickelt zu werden, sind aber nicht so biegsam und geschmeidig wie die Vorläuferfasern. Die endgültigen Fasern können für eine Anordnung beispielsweise in Bündeln mit einer Vielzahl von Fasern geschnitten werden (welche auch in Schnüren aus verdrehten Fasern vorliegen können). Übliche Längen reichen von etwa 0,2 bis etwa 10 m, vorzugsweise von etwa 1 bis etwa 5 m. Die Größe der Bündel hängt von der beabsichtigten Verwendung ab, kann aber im allgemeinen im Durchmesser von etwa 0,5 bis etwa 25 cm reichen. Die Einrichtungen, in welcher die Faserbündel verwendet werden, können Mehrfachbündel enthalten. Verfahren zum Schaffen derartiger Einrichtungen sind dem Fachmann bekannt. (siehe beispielsweise US-PS 2 961 062, auf die hier bezug genommen wird).

Metallhohlfaser mit einem radial anisotropen inneren Hohlraumvolumen

Eine Metallhohlfaser und ein Verfahren zu ihrer Herstellung, welches bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung sind, werden nachstehend beschrieben. Diese anisotrope hohle Metallfaser hat eine im wesentlichen nichtporöse dünne Haut an ihrer Aussenfläche.

Die organische Polymerlösung kann beispielsweise ein Acrylnitril-Homopolymer oder Acrylnitril-Polymere mit einem oder mehreren damit polymerisierbaren Monomeren aufweisen, die in einem organischen Lösungsmittel wie Dimethylacetamid, Dimethylformamid, usw. gelöst sind. Im allgemeinen kann die Polymerkonzentration in der Lösung von etwa 5 bis etwa 35, vorzugsweise von etwa 10 bis etwa 30 Gew.% der Polymerlösung reichen. Die Metalle, die die Fasern aufweisen, können vorzugsweise beispielsweise durch Dispergieren kleiner Partikel von Metallverbindungen, z.B. Metalloxiden in der Polymerlösung geschaffen werden. Bevorzugte Metalle sind Metallegierungen, wie Nickel-Eisenlegierungen, die durch Mischen kleiner Partikel von Oxiden der gewünschten Metalle, beispielsweise von Nickel- und Eisenoxiden, erhalten werden können. Im allgemeinen kann ein derartiges Metalloxid-Gemisch überwiegend ein Metalloxid, z.B. Nickel enthalten, beispielsweise etwa 65 bis etwa 99 Gew.% des einen Metalloxids und etwa 35 bis 1 % des anderen Metalloxids, z.B. Eisenoxid. Die kleinen Partikel werden vorzugsweise vor dem Zusetzen des Polymeren mit dem Lösungsmittel gemischt. Dies ist besonders vorteilhaft, wenn während eines derartigen Mischvorgangs die Partikelgröße abnimmt. Die Metallverbindung kann im allgemeinen von einem Gewichtsverhältnis Metallverbindung zu Polymeren von etwa 3,5 bis etwa 15, vorzugsweise 4 bis etwa 12, insbesondere von 4,5 bis 10 reichen. Das Gemisch kann auch kleine Mengen anderer Materialien enthalten. Beispielsweise können insbesondere Benetzungsmittel nützlich sein, um die gewünschte gleichfö-

mige Verteilung der Metallverbindung überall in der Polymerlösung zu erreichen. Die Temperatur während des Mischens ist nicht besonders wichtig, ausser das eine ausreichend hohe Temperatur beibehalten werden soll, um die geforderte Polymerlösung zu bilden, die eine gleichförmige Verteilung der Metallverbindung enthält.

Während oder im Anschluß an die Bildung der die Metallverbindung(en) enthaltenden Lösungen werden vorzugsweise Makropartikel, z.B. durch Filtrier- und/oder Entgasungsverfahren entfernt, um unerwünschte feste Partikel (welche auch übermässig große Metallverbindungs-Partikel einschließen können) und/oder unerwünschte Gase zu entfernen.

Die die Metallverbindung enthaltende Polymerlösung kann dann durch eine Hohlfaserspinndüse extrudiert werden, die beispielsweise einen Aussendurchmesser von etwa 75 bis etwa 6000 μm , vorzugsweise von 200 bis etwa 1000 μm und eine Mittelnadel mit einem Aussendurchmesser von etwa 50 bis etwa 5900, vorzugsweise von etwa 50 bis etwa 900 μm hat. Die Mittelnadel kann auch eine Kapillarinjektionseinrichtung aufweisen.

Die Faser, die aus der Spinndüsenöffnung extrudiert wird, wird (wie beim Naßspinnen) vorzugsweise unmittelbar mit einem Koagulierbad in Kontakt gebracht. Das Koagulierbad sollte ein nichtlösliches Verdünnungsmittel, z.B. Wasser, für das Polymer enthalten und kann gewöhnlich auch das Lösungsmittel der Polymerlösung enthalten. Wenn Homopolymere oder Polymere von Acrylnitril mit damit polymerisierbaren Monomeren als das Polymer verwendet werden, hat es sich als besonders vorteilhaft herausgestellt, Wasser als Koaguliermittel sowohl in dem Koagulierbad als auch in dem in die Bohrung der zu extrudierenden Faser injizierten Fluid zu verwenden. Die Koaguliermittel-Konzentration in dem Koagulierbad hängt von der gewünschten Koaguliergeschwindigkeit ab. Die Koagulierge-

schwindigkeit ist auch temperaturabhängig. Im allgemeinen ist es notwendig, eine Koagulierungsmittelkonzentration (beispielsweise von Wasser) von etwa 20 bis etwa 100, vorzugsweise von etwa 35 bis etwa 100 Vol% des Koagulierungsbades zu haben. Eine Temperatur des Koagulierungsbades unter der Temperatur des zu extrudierenden Gemisches ist oft vorteilhaft. Die Konzentration des Koagulierungsmittels (welche dieselbe oder eine andere wie die des Koagulierungsmittels in dem Koagulierungsbad sein kann) in dem in die Bohrung der extrudierten Faser eingespritzten Fluid hängt auch von den geforderten Fasereigenschaften ab. Gewöhnlich ist eine höhere Konzentration eines leistungsfähigen Koagulierungsmittels in dem einzuspritzenden Fluid tragbar, wenn ein höheres inneres Hohlraumvolumen in der inneren Umfangszone gefordert wird. Oft ist Wasser als Einspritzfluid durchaus akzeptabel.

Die Vorläuferhohlfaser kann von dem Koagulierungsbad einen Dehnungsvorgang, beispielsweise von etwa dem 1- bis zum 5-fachen in einem entsprechenden Medium, beispielsweise in kochendem Wasser durchlaufen. (Ein Waschvorgang kann nach dem Koagulierungsbad anstelle einer längeren Verweilzeit in dem Bad durchgeführt werden.) Die Faser kann dann einer Relaxation (Temperung) unterzogen werden, welche auch beispielsweise in kochendem Wasser durchgeführt werden kann. Die Relaxation bzw. das Lockern kann in einem Verhältnis von etwa 0,6 bis etwa 0,9 liegen. Weder die Dehnungs- noch die Entspannungsvorgänge sind kritisch, obwohl sie eine kräftigere und festere bzw. zähere Vorläuferfaser schaffen.

Die resultierende Vorläuferhohlfaser weist das Polymer auf, das mit der Metallverbindung bzw. den Metallverbindungen geladen ist und eine Wandstruktur mit einem radial anisotropen inneren Hohlraumvolumen hat. Vorzugsweise hat sie eine kompakte Schicht, z.B. eine Haut an ihrer Aussenfläche. Die Polymerkonzentration in der Vorläuferfaser kann im allgemeinen verhältnismässig niedrig sein, beispielsweise bei etwa 25 bis 5, vorzugsweise bei etwa 15 bis etwa 5 Gew.%

der Vorläuferfaser liegen, wobei der andere Hauptbestandteil die Metallverbindung(en) ist. Es können auch kleine Mengen anderer Materialien vorhanden sein, z.B. Spuren anderer Lösungs-, Koagulier-, Benetzungsmittel und kleinere Schmutzstoffe, usw..

Die Vorläuferfaser kann in dieser Stufe getrocknet werden, und dies wird gewöhnlich durch Lufttrocknung erreicht. Die Produktionsgeschwindigkeit der Vorläuferfaser liegt im allgemeinen bei etwa 5 bis etwa 100, vorzugsweise bei 35 bis 65m/min.

Vorzugsweise werden auch eine Anzahl, d.h. zwei oder mehr Vorläuferhohlfasern zu einer Art Schnur verdreht, welche diese Form bzw. Struktur nach den anschliessenden Schritten, um die Vorläuferfaser in eine Metallfaser umzuwandeln, beibehält. Derartige Schnüre aus Metallfasern sind insbesondere brauchbar, um bestimmte Verteilungsmuster und Packungsanteile zu schaffen, wenn die Schnüre in Bündeln für Trenneinrichtungen verwendet werden. Die Handhabung und Verarbeitung solcher Fasern zu Schnüren trägt auch zur Verbesserung der Produktionsgeschwindigkeit bei.

Die Vorläufer-Hohlfaser wird vorzugsweise diesen Temperaturen und Atmosphären ausgesetzt, welche das Polymer zersetzen, und/oder reagieren lassen, die Metallverbindung zu elementarem Metall reduzieren und die sich ergebenden Metallpartikel sintern, um die endgültige Faser zu bilden. Die verwendete Reduktionsumgebung kann zumindest zum Teil durch die Reaktionsprodukte von dem Polymer geschaffen werden, wenn es zerfällt oder oxidiert. (Die Metallverbindungen, z.B. Oxide wirken hier als Oxidations-Reaktionsmittel, wenn sie reduzieren). Andere inerte oder Reduktionsgase, wie Stickstoff, Wasserstoff und/oder Kohlenmonoxide, können vorzugsweise im Gegenstrom eingeleitet werden, um die geforderten Reduktionsatmosphären

aufrechtzuerhalten.

Die Metallhohlfaser kann für eine zukünftige Verwendung auf eine Spule aufgewickelt und so gelagert werden oder kann unmittelbar weiteren Verfahren zugeleitet werden, um die Fasern für ihre Benutzung in Einrichtungen einzubauen. Besonders bevorzugte Fasern sind die der Nickellegierung mit einem Aussen-durchmesser von bis zu 600 μm , vorzugsweise bis zu etwa 500 μm , einem Innendurchmesser von etwa 100 bis 400 μm und einer kompakten Schicht mit einer Dicke von 4 bis 50 μm .

Verwendung von anorganischen anisotropen Hohlfasern

Wie oben bereits erwähnt, können die anorganischen anisotropen Hohlfasern der Erfindung auf zahlreichen Gebieten angewendet werden. Da das anorganische Material, das die Faser aufweist aus einer sehr großen Gruppe von Materialien ausgewählt werden kann, sind die Fasern in ihren Anwendungsgebieten ebenso verschieden. Diese Auswahl wird nur durch die Betriebsumgebung, die die Faser erwartet, beschränkt. In hohem Maße sind die geschaffenen Vorteile die verfügbaren, großen Flächen, (sowohl in der Wandstruktur als auch an den Innen- und Aussenflächen, und auf den bequemen Zugang zu diesen Flächenbereichen) Beispiele für derartige Anwendungsgebiete sind Fluidtrennungen durch Membranen, Filtrierungen, Gasdurchblasen, Brennstoffzellen und Batterien. Andere Anwendungen sind dem Fachmann ohne weiteres geläufig.

Ein besonders vorteilhaftes Anwendungsgebiet ist die Fluidtrennung durch Membrane. Die Fasern werden auf diesem Gebiet sowohl mit als auch ohne eine kompakte Schicht verwendet, wobei die kompakte Schicht entweder porös oder im wesentlichen nichtporös ist. Beispielsweise gibt es zahlreiche Fluidtrennungen, bei denen die Fasern gemäß der Erfindung verwendet werden können, die keine kompakte Schicht haben, oder die

eine kompakte Schicht haben, welche porös ist. Diese Fasertypen wirken als ausgezeichnete Träger sowohl für anorganische als auch für polymere Trennmembranen.

Die Fasern, die als Träger für anorganische und polymere Membranen verwendbar sind, haben gleichförmige poröse, kompakte Schichten an der die Membran berührenden Fläche. Eine entsprechende Porosität kann in den Fasern gemäß der Erfindung mit Hilfe von Wandstrukturen mit anisotropen inneren Hohlraumvolumen ohne eine kompakte Schicht geschaffen werden, die kleine Poren an der den Träger berührenden Oberfläche aufweist. Fasern mit einer porösen kompakten Schicht werden als Träger für derartige Membranen bevorzugt.

Die anorganischen Membranen, die durch diese Fasern getragen werden, weisen Metalle oder andere anorganische Materialien auf, die sich für eine Fluidtrennung durch Membrane eignen. Beispielsweise sind Palladium, Platin und Silber ausgezeichnete Metallmembranen, durch die Wasserstoff diffundieren kann und die durch diese Fasern getragen werden können. Verschiedene Methoden, um derartige Materialien aufzubringen, sind dem Fachmann bekannt.

Die Polymeren Membranen, die von diesen Fasern getragen werden, umfassen einen großen Bereich polymerer Materialien, wie Polysulfone, Celluloseacetate, usw.. Das anorganische Material der Fasern sollte eine Natur haben, die für eine Verwendung bei den Druckwerten, Temperaturen und chemischen Umgebung ausreicht, bei welchen sie als Träger zu verwenden sind. Derartige Umgebungen können normalerweise wesentlich härter sein als die, wo polymere Träger verwendet werden.

Derartige Fasern können auch in Filtrierverfahren verwendet werden. Beispielsweise können sie ohne weiteres dazu

verwendet werden, um Makropartikel sowohl aus Flüssigkeits- als auch aus Gasströmen zu entfernen. Ferner können diese Fasern Porositäten aufweisen, aufgrund derer sie für Ultrafiltrationsverfahren geeignet sind.

Im allgemeinen können diese Fasern auch vorteilhaft verwendet werden, wenn ein großer Oberflächenbereich gefordert wird und eine Änderung des Hohlraumvolumens gefordert wird, wenn ein Fluid von einer Seite zu der anderen fließt. Beispielsweise können diese Fasern als Einrichtungen zum Gasdurchblasen, beispielsweise für eine Dispersion von sehr feinen Glasblasen in Flüssigkeiten verwendet werden. Eine andere und ähnliche Anwendung ist die Verwendung dieser Fasern als poröse Elektroden für Brennstoffzellen. Es können derartige Fasern geschaffen werden, so daß die Gasseite der Elektroden große Hohlraumvolumen hat, während die Elektrolytseite äußerst feine Hohlraumvolumen hat. Solche poröse Elektroden sind insbesondere für Wasserstoff/Sauerstoff-Brennstoffzellen geeignet. Fasern mit kompakten Schichten mit gleichförmig porösen Oberflächen sind insbesondere bei derartigen Anwendungen verwendbar.

Die Fasern gemäß der Erfindung, die eine im wesentlichen nichtporöse kompakte Schicht haben, sind insbesondere in Gasdiffusionsverfahren verwendbar. Die Fasern, die Metalle aufweisen, durch die Wasserstoff diffundieren kann, schaffen ausgezeichnete Wasserstoff-Diffusionsschranken oder -Sperrschichten, welche bei der Wasserstoffreinigung, für Gleichgewichtsreaktionen, in Brennstoffzellen als die Brennelektroden, usw. verwendet werden. Verfahren mit den Fasern gemäß der Erfindung für eine Gasdiffusion, insbesondere solche, die die kompakte Schicht als eine Haut an einer Innen- oder Aussenfläche haben, sind bevorzugte Ausführungsformen. Derartige Diffusionsverfahren sind durch die Verwendung der erfindungsgemäßen Fasern wesentlich verbessert, welche eine im

wesentlichen nichtporöse kompakte Schicht habe. Obwohl Metalle das bevorzugte anorganische Material in derartigen Verfahren sind, können genauso gut auch andere anorganische Materialien in solchen Verfahren verwendet werden. Besonders bevorzugte Verfahren sind solche mit einer Wasserstoffdiffusion.

Die wirksame Trennung von Gasen ist mit den erfindungsgemäßen Hohlfasern, durch die Gas diffundieren kann, gegenüber denen wesentlich verbessert, die mit polymeren Hohlmembranen erhalten werden können. Bei den erfindungsgemäßen Fasern können billigere Materialien, z.B. Nickel, anstelle von teuren Edelmetallen, z.B. Palladium-Silber, verwendet werden.

Bei der Verwendung der erfindungsgemäßen Fasern in Gasdiffusionsverfahren können ausser den vorerwähnten Vorteilen noch aussergewöhnliche Vorteile erzielt werden. Somit können äusserst reine Gasströme erhalten werden, welche unmittelbar beispielsweise als Brennstoff oder Beschickung für eine weitere chemische Verarbeitung verwendet werden. Andere Vorteile werden im einzelnen nachstehend noch beschrieben. Beispielsweise betrifft, wie vorstehend bereits erwähnt ist, ein besonders brauchbares Verfahren, bei welchem die Hohlfasern mit einer im wesentlichen nichtporösen Kompaktschicht gemäß der Erfindung verwendet sind, die Wasserstoffdiffusion. Bei Wasserstoffdiffusionseinrichtungen werden gewöhnlich Bündeln von Fasern verwendet, welche dann Diffusionszellen mit großen Oberflächen aufweisen, die verwendbar sind, um selektiv den Wasserstoff mit einer hohen Geschwindigkeit von wasserstoffhaltenden Gasmischungen zu trennen. Derartige Zellen können hergestellt werden, indem in Längsrichtung in einem Bündel eine Vielzahl anisotroper hohler Fasern gemäß der Erfindung mit einer im wesentlichen nichtporösen, kompakten Schicht fest angebracht werden, die ein Metall enthält, durch das Wasserstoff diffundieren kann.

Die Hohlfasern (oder Schnüre aus einer Anzahl verdrehter Fasern) können auf eine verhältnismässig kurze Länge geschnitten werden, so daß der Druckabfall des durch die Einrichtung strömenden Gases auf ein Minimum herabgesetzt ist und eine hohe Diffusionsgeschwindigkeit erhalten werden kann. Bei einer Länge von etwa 0,2 bis 10 m ergeben sich gute Ergebnisse. Die Fasern werden zu einem Bündel zusammengefaßt. Die Fasernenden werden gewöhnlich versiegelt. Eine verhältnismässig dichte, passende Haltehülse aus einem entsprechenden Metall ist an einem Ende um das Faserbündel herum angeordnet, und geschmolzenes Metall wird in die Hohlräume zwischen die Fasern und die Hülse eingeleitet. Das geschmolzene Metall verteilt sich zwischen den Aussenwänden der Fasern und zwischen der Innenwand der Haltebuchse sowie den Aussenwänden der am Umfang befindlichen Fasern. Beim Abkühlen wird das geschmolzene Metall fest, worauf dann ein Teil des Bündels und der Hülse quer zu dem Bündel an einer Stelle zwischen der Höhe des festgewordenen Metallabdichtmittels durchgeschnitten wird, wodurch die Poren ohne weiteres beispielsweise durch Polieren und/oder andere Behandlungsverfahren geöffnet werden können, während die Fasern zueinander und an der Haltehülse versiegelt und abgedichtet bleiben. Die Bohrungsöffnungen der Fasern sind so angeordnet, daß sie mit einer rostfreien oder anderen entsprechenden Rohrleitung in Verbindung stehen, um den Wasserstoff aufzunehmen, und die Fasern sind vielfach mit der Rohrleitung verbunden, indem die Hülse an der Rohrleitung durch entsprechende Verbindungseinrichtungen abgedichtet bzw. versiegelt ist. In Fig. 5 ist eine Endansicht eines kleinen Bündels von abgedichteten bzw. versiegelten Faser dargestellt. Die Fasern weisen die Wandstruktur mit einem anisotropen inneren Hohlraumvolumen auf, was für die erfindungsgemäßen Fasern charakteristisch ist.

Bei der praktischen Anwendung der Erfindung kann es gefordert werden oder auch nicht, daß die Bohrungen der Fasern in den Bündeln an beiden Enden offen sind. Wenn dies gefordert

wird, kann das vorbeschriebene Abdichten bzw. Versiegeln und das Durchschneiden an dem Bündel an beiden Enden vorgenommen werden. Wenn es nicht gefordert wird, bleiben die Bohrungen der einzelnen Fasern des Bündels an ihren beiden gegenüberliegenden Enden verschlossen. Bei Diffusionszellen mit Fasern, deren Bohrungen an einem Ende geschlossen sind, kann auch gefordert werden, die Fasern an diesem Ende miteinander zu versiegeln und abzuschließen. Wenn dies gefordert wird, wird das vorbeschriebene Abdichten und Versiegeln an diesem Ende wiederholt, jedoch werden die Bohrungen der Fasern nicht aufgeschnitten.

Die Wasserstoffdiffusionseinrichtung gemäß der Erfindung kann bei Verfahren verwendet werden, wo Wasserstoff von anderen Gasen getrennt werden soll, um den Wasserstoff zu entfernen, um eine Gleichgewichtsreaktion zu verschieben oder um einfach Wasserstoff hoher Reinheit zu erzeugen. In Fig. 7 ist ein Beispiel einer derartigen Einrichtung dargestellt; in einem Gehäuse 21 sind eine Vielzahl von erfindungsgemäßen Hohlfasern, durch die Wasserstoff diffundieren kann, beispielsweise etwa 2000 bis 3000, in Form eines mit 22 bezeichneten Bündels angeordnet. Ein Ende des Bündels ist in einem Abschlußteil 23 so untergebracht, daß die Bohrungen der Hohlfasern mit dem Abschlußteil in Verbindung stehen. Das Abschlußteil 23 ist in dem Gehäuse so angeordnet, daß im wesentlichen nur die Fluidverbindung über das Abschlußteil über die Bohrungen der Hohlfasern besteht. Die gegenüberliegenden Enden der Hohlfasern sind in einem Dicht- oder Verschußteil 24 abgedichtet bzw. verschlossen. Ein Wasserstoff enthaltendes Gasgemisch strömt mit einer entsprechend hohen Temperatur über die Zuführöffnung 25 in das Gehäuse 21, verteilt sich in dem Bündel 22 und verläßt das Gehäuse an der Austrittsöffnung 26, die an dessen anderen Ende festgelegt ist. Der Wasserstoff diffundiert durch die Faserwände in die Bohrungen der Hohlfaser und strömt über die Bohrungen durch das Ab-

schlußteil 23. Der Wasserstoff verläßt über die Wasserstoff-Austrittsöffnung 27 das Gehäuse 31. Obwohl in Fig. 7 eine Wasserstoff-Diffusionseinrichtung mit Hohlfasern dargestellt ist, bei welcher nur ein Ende der Hohlfasern offen ist, können selbstverständlich auch beide Enden der Hohlfasern offen sein.

Besonders bevorzugte Verfahren, bei welchen die anisotropen Metallhohlfasern gemäß der Erfindung verwendet werden, die eine im wesentlichen nicht poröse, kompakte Schicht haben, sind die, welche hohe Temperaturen und Druckwerte erfordern, um Wasserstoff zu erzeugen. Beispielsweise sind bei Verwenden derartiger Fasern insbesondere Erdgas (Methan), andere Kohlenwasserstoffe oder Methanol-Wasser-Reformierverfahren zugänglich, um Wasserstoff zu erzeugen. Methanol-Wasser-Reformierverfahren sind von besonderem Interesse. Nickel und Nickellegierungen sind besonders vorteilhafte Metalle für die in derartigen Verfahren verwendeten Hohlfasern. Am meisten bevorzugt sind die Prozesse, bei denen Wasserdampf vorhanden ist. Bei Abwesenheit von Wasser läßt die Ablagerung von Kohlenstoff an der Metalloberfläche nach. Somit können bei Anwesenheit von Wasser die schädlichen Wirkungen auf die Faseroberfläche aus Nickel oder einer Nickellegierung vermieden werden, welche sonst bei geringen Wasserkonzentrationen oder bei Fehlen von Wasser festgestellt werden können. Eine Ammoniakdissoziation ist ein anderes Verfahren, das bei Verwenden derartiger Fasern durchführbar ist, um verhältnismässig reinen Wasserstoff über eine Wasserstoffdiffusion zu erzeugen. Ammoniak scheint jedoch Fasern aus Nickel oder manchen Nickellegierungen bis zu einem gewissen Grad zu verschlechtern, daß eine gesonderte Dissoziation erforderlich ist.

Ein besonders vorteilhaftes Merkmal der erfindungsgemäßen Fasern ist ihre Fähigkeit, an verschiedenen chemischen Re-

aktionen auf verschiedenen Seiten der Faserwände teilzunehmen. Dies hat beispielsweise den Vorteil, daß eine endotherme Reaktion auf einer Seite der Wand abläuft, um Wasserstoff zu erzeugen, welcher dann durch die Faserwand mit einer im wesentlichen nichtporösen kompakten Schicht diffundieren kann. Die Wärme, um eine derartige Reaktion durchzuführen und um sie auf einer entsprechenden Temperatur zu halten, könnte beispielsweise dadurch vorgesehen werden, daß ein sauerstoffenthaltendes Gas, z.B. Luft, auf der anderen Seite vorgesehen wird, um eine exotherme Oxidationsreaktion mit dem Wasserstoff hervorzurufen. Somit könnten komplementäre Reaktionen auf verschiedenen Seiten der Faserwände stattfinden. Derartige Reaktionen könnten sogar durch die Anwesenheit katalytischer Materialien an den inneren Wandungsflächen noch weiter gesteigert werden oder wenn das Material, das die Faser aufweist, bei einer oder mehreren der gewünschten Reaktionen selbstkatalytisch ist.

Die Verwendung dieser Hohlfasern in Gleichgewichtsreaktionen, um das Gleichgewicht in einer gewünschten Richtung zu verschieben, stellt eine weitere Form der Gasdiffusion dar. Insbesondere ist dies bei Reaktionen wirksam, welche durch Gleichgewicht beschränkt sind und ein kleines Molekül-Reaktionsnebenprodukt, z.B. Wasserstoff haben. Das Gleichgewicht kann durch Entfernen dieses kleinen Moleküls in der Richtung des Produktes wirksam verschoben werden. Durch Verwenden der erfindungsgemäßen Fasern können Gasphasenreaktionen bei optimalen Druckwerten betrieben und noch dazu eine erwünschte Umwandlung erhalten werden. In ähnlicher Weise ist es möglich, in Temperaturbereichen weniger günstigen Gleichgewichtskonstanten zu arbeiten, bei welchen unerwünschte Nebenreaktionen unterdrückt oder ganz beseitigt werden können. Bei den in Betracht gezogenen Verfahren können ferner auch viel wirtschaftlichere Betriebsbedingungen, einschließlich der Darstellung und Einstellung von Reaktionsmittelkonzentrationen angewendet werden, um eine bessere Produktausbeute und

Umwandlungen im Vergleich zu herkömmlichen Arbeitsweisen unter vergleichbaren Bedingungen bei Fehlen einer Gasdiffusion zu erhalten. Durch Verringern der Konzentration an kleinen Molekülen, von Wasserstoff, in dem einer Reaktion unterzogenen Gasgemisch wird das Gesamtgleichgewicht der speziellen in Betracht gezogenen chemischen Reaktionen in Richtung auf die Bildung zusätzlicher Reaktionsprodukte (einschließlich Wasserstoff) verschoben; folglich wird eine vollständigere Umwandlung der anfänglichen Reaktionsmittel in Produkte erhalten, als es bei Fehlen der Gasdiffusion unter ähnlichen Reaktionsbedingungen durchgeführt werden könnte.

Zum besseren Verständnis des Verschiebens von Gleichgewichts-Reaktionsprozessen, die durch die erfindungsgemäßen Fasern verbessert sind, wird auf die GB-PS 1 039 381 verwiesen, auf welche hiermit Bezug genommen ist. Derartige Prozesse sind in der Praxis bei der Industrie weit verbreitet. Beispielsweise werden große Mengen Wasserstoff durch Strömungsreformierverfahren von Kohlenwasserstoffen oder Methanol, durch thermische Zersetzung von Kohlenwasserstoffen, durch partielle Oxidationsprozesse mit Kohlenwasserstoffbeschickungen und durch die Reaktion von CO mit Wasser (Dampf) erzeugt. Andere bekannte Gasphasen-Reaktionen, bei welchen Wasserstoff eines der Produkte ist, werden kommerziell, aber nicht hauptsächlich, als ein Verfahren zur kommerziellen Erzeugung von Wasserstoff angewendet, wobei als Ergebnis Wasserstoff erzeugt wird (der in diesem Fall möglicherweise besser als "Nebenprodukt"-Wasserstoff zu bezeichnen ist). Beispielsweise können hier spezielle Dehydrierungsreaktionen angeführt werden, die beispielsweise die Umwandlung von Cyclohexan in Benzol oder von Isopentan in Isopren, wobei das gewünschte Produkt der Kohlenwasserstoff ist und der Wasserstoff ein Nebenprodukt ist. Hydrierungsreaktionen können mit Hilfe der erfindungsgemäßen Fasern ebenfalls durchgeführt werden.

Ein anderes Beispiel einer solchen Gleichgewichtsreaktion ist die Dehydrierung von Äthylbenzol in Styrol. Diese Reaktion findet normalerweise bei 600°C bei einer Umwandlung von etwa 50% statt. Durch Entfernen des Nebenproduktes Wasserstoff mit Hilfe einer Wasserstoffdiffusion beispielsweise durch eine erfindungsgemäße Hohlfaser, durch die Wasserstoff diffundieren kann, kann die Reaktion zu einer höheren Ergiebigkeit verschoben werden. Die Hohlfaser ist natürlich so auszulegen, daß sie die hohen Temperaturen aushält.

Noch ein weiteres Beispiel für eine Gleichgewichtsreaktion ist die Dehydrierung von Propionitril in Acrylnitril. Propionitril ist ein Nebenprodukt bei der Acrylnitrilherstellung. Normale Dehydrierverfahren zersetzen bei höheren Temperaturen einfach das Propionitril in unerwünschte Produkte. Eine wirksame Dehydrierung kann jedoch durch eine homogene Katalyse mit Hilfe von Metallkomplexverbindungen bei 175°C durchgeführt werden. Leider ist die Dehydrierung auf eine Umwandlung von 1 % beschränkt. Bei Entfernen von Wasserstoff durch eine Wasserstoffdiffusion mit Hilfe der erfindungsgemäßen Hohlfasern könnte das Gleichgewicht in vorteilhafter Weise zu einer höheren Umwandlungsrate verschoben werden.

Gasphasen-Reaktionen, bei denen Sauerstoff ein Reaktionsprodukt ist, werden oft in Anwesenheit von homogenen oder heterogenen Katalysatoren durchgeführt, und das spezielle Reaktionsgefäß, das in der Praxis gemäß der Erfindung verwendet wird, kann mit Katalysatormaterial versehen sein. Beispielsweise wenn eine Wasserstoffdiffusion in dem Reaktionsgefäß selbst mit einem festen Katalysator durchgeführt wird, kann die Reaktionskammer mit einem festen Katalysator verpackt bzw. ausgekleidet sein, wobei die Hohlfasern in unmittelbarem Kontakt mit dem Katalysator sind, so daß Wasserstoff hindurchdiffundiert, sobald er gebildet wird. Bei solchen Reaktionen ist es ferner möglich, daß das anorganische Material, d.h. Metall, selbst als ein Katalysator oder als

Katalysatorträger wirkt, welcher, wenn er mit der großen verfügbaren Fläche in der Faserwandstruktur vereint wird, besonders verbesserte Gleichgewichtsreaktionsprozesse schafft Wasserstoff, der sich aus einer Diffusion, wie oben beschrieben, ergibt, ist äusserst rein, was besonders erwünscht ist.

Die Bezeichnung "Brennstoffzelle", wie sie hier verwendet wird, wird im allgemeinen für eine elektrochemische Zelle verwendet, in welcher elektrische Energie durch eine elektrochemische Verbrennung eines Brenngases mit einem sauerstoffenthaltenden Gas erzeugt wird. Derartige Zellen sind in der Literatur genau beschrieben. Ihr genauer Aufbau und Arbeitsweise ist nicht Teil der vorliegenden Erfindung. Eine kurze Beschreibung der Art und des Aufbaus einer einfachen Brennstoffzelle wird jedoch zum Verständnis der Funktion und der Bedeutung der mit der Erfindung geschaffenen Verbesserung für nützlich, wenn auch nicht für wesentlich, gehalten. Die einfachste Brennstoffzelle weist ein Gehäuse, zwei Elektroden und einen Elektrolyten auf, welcher als ein wasserstoffübertragendes Medium wirkt. Ein Oxidationsgas, wie Luft, unter einem über dem atmosphärischen Druck liegenden Druck, wird auf einer Seite der Oxidationselektrode umgewälzt, während ein Brenngas, wie Wasserstoff unter einem über dem atmosphärischen Druck liegenden Druck, auf einer Seite der anderen Elektrode umgewälzt wird. An jeder Elektrode entsteht eine Drei-Phasen-Grenzfläche, nämlich zwischen dem Gas, dem Elektrolyt und dem Festkörper, wobei durch einen Adsorptions- und einen Deadsorptionsvorgang eine elektrochemische Kraft erzeugt wird. Wenn Strom von den zwei Elektroden abfließt, gibt es einen Elektronenstrom von der Brenngaselektrode über eine äussere elektrische Schaltung zu der Oxidationsgas-Elektrode. Entsprechend dem äusseren Elektronenfluß ist daher die Oxidationsgas-Elektrode die positive Elektrode und die Brenngas-Elektrode die negative Elektrode. Sauerstoff

wird an der positiven Elektrodenoberfläche verbraucht, und das Brenngas wird in Form von elektrischer Energie in Verbrennungsprodukte oxidiert, während der Rest als Wärme freigegeben wird.

In Fig. 9 ist eine Brennstoffzelle dargestellt, in deren Gehäuse 15 sich ein Elektrolyt 16, beispielsweise ein Gemisch von Alkalikarbonaten befindet, in welchem ein zylindrisch ausgerichteter Tragaufbau 17 angeordnet ist, welcher ein Brennstoff- und Sauerstoff-Elektrodenelement trägt, das in Fig. 8 dargestellt ist. In Fig. 8 ist ein Brennstoff- und Sauerstoff-Elektrodenelement dargestellt, das eine Brennstoffelektrode 1, welche eine Hohlfaser gemäß der Erfindung, durch die Wasserstoff diffundieren kann, mit einer im wesentlichen nichtporösen Haut, beispielsweise einer Nickeleisenlegierung, sein kann, und eine Sauerstoffelektrode 2 enthält, welche beispielsweise ein Silberrohr mit einem Aussendurchmesser von etwa 580 μm und einer Wandstärke von etwa 102 μm sein kann, wobei die Elektroden durch kleine Keramikbuchsen in einem entsprechenden Abstand gehalten sind.

In Fig. 9 ist das Brennstoff- und Sauerstoff-Elektrodenelement schraubenförmig gewickelt und wird von dem Tragaufbau 17 getragen, wobei der Brenngas-Elektrodeneinlaß 8 und der Sauerstoff-Elektrodeneinlaß 9 bezüglich des Elektrolyt versetzt sind und mit einer Wasserstoffquelle, beispielsweise mit Kohlenwasserstoff-Wasser und Methanol-Wasser, und einer Sauerstoffquelle, z.B. Luft verbunden sind. Die Austrittsseiten 10 und 11 sind bezüglich des Elektrolyt versetzt und mit Einrichtungen versehen, um nichtdiffundierte Gase aus der Zelle abzuleiten. Während des Betriebs wird bei höheren Temperaturen das Brenngas auf der Einlaßseite 8 der Hohlfaser zugeführt. Der Wasserstoff diffundiert durch die Faserwand und macht eine Anodenreaktion an der Oberflächenseite durch, die dem Elektrolyt 16 ausgesetzt ist. Bei wasserstoffbildenden Brenngasen wird wegen der Erschöpfung des Wasserstoffs mehr Wasserstoff

aus dem Brenngas in der Bohrung der Faser erzeugt, wenn es durch die schraubenförmige Wicklung strömt. Die Hohlfaser wirkt als die Anode, welche elektrisch mit der negativen Leitung 5 verbunden ist. Der Wasserstoff dissoziiert, wenn er durch die Faserwand diffundiert. Sauerstofftragendes Gas wird der Einlaßseite 9 zugeführt und macht eine Reaktion an der Elektrolytoberfläche durch, wobei das Rohr als Kathode wirkt, welche elektrisch mit der positiven Leitung 6 verbunden ist. In dem Elektrolyt wandert das Proton und verbindet sich mit dem Hydroxylion, um Wasser zu bilden, welches infolge der erhöhten Betriebstemperatur, z.B. von 600°C ohne weiteres die Reaktionszone verläßt. Durch die Leitungen 5 und 6 fließt Strom, wenn die Zelle in Betrieb ist, und die Leitungen über eine Last 7 verbunden sind. Die Vorteile einer derartigen Zelle sind eine hohe Leistungs- und Energiedichte und der in aktivierter Form zur Verfügung stehende Wasserstoff. Die Hohlfaser wirkt wie das Silberrohr als ihr eigener Stromkollektor. Es gibt keine Porositätsschwierigkeiten noch gibt es eine übermäßige Spannungskonzentrationsabnahme. Die Faser aus z.B. Nickel ist beständig gegenüber flüssigen Elektrolyten. Es gibt keine Carnot-Beschränkung bei der Energieumwandlung. Der Hauptbetriebsnachteil ist die Forderung, bei höheren Temperaturen arbeiten zu müssen.

Die erfindungsgemäßen Hohlfasern, die Metalle aufweisen, durch die Wasserstoff diffundieren kann und die eine im wesentlichen nicht poröse, kompakte Schicht aufweisen, sind insbesondere in derartigen Brennstoffzellen brauchbar. Von auf dem Brennstoffzellen-Gebiet arbeitenden Leuten sind sowohl poröse als auch nichtporöse Wasserstoff-Diffusionsmembranen als die Wasserstoff- oder Brenngaselektrode verwendet worden. Beispielsweise ist in der US-PS 3 052 517 die Verwendung einer dünnen nicht-porösen Palladium-Silber-Legierungsmembran als die Wasserstoff-Diffusionselektrode beschrieben. In ähnlicher Weise ist in der US-PS 3 332 806 die Verwendung von dünner Palladium-Silber-Legierungsfolie beschrieben, die von

einem Gold-Nickel-Traggitter getragen sind. In den US-PS 3 266 263 und 3 303 065 sind poröse Brennstoffzellen-Elektroden beschrieben, welche eine sich ändernde Porosität entlang der Elektrode haben; diese Elektroden sind eben ausgeführt. In der US-PS 3 981 749 ist eine ebene Gasdiffusions-Elektrode beschrieben, welche eine unterschiedliche Porosität entlang ihres Aufbaus hat, welcher aus einem Bindemittel gebildet ist, und eine Substanz, wie Graphit, Nickeloxid, Aluminiumoxid u.ä. ist auf der Elektrolytseite der Elektrode mit einer hohen Porosität vorgesehen. Die vorstehend beschriebenen Hohlfasern sind eine wesentliche Verbesserung gegenüber diesen Anstrengungen.

Wenn ein spezielles Katalysatormaterial erforderlichenfalls auf die Innenfläche der Wandung der Hohlfaser aufgebracht wird, können kleinere Mengen von wertvollen Metallkatalysatoren verwendet werden. Die Metallhohlfaser könnte ferner aus Nickel oder Kobalt hergestellt werden, wobei die Oberflächen ohne weiteres für einen aktiven Katalysator chemisch abgewandelt werden könnten.

Die Verwendung von Luft, um Sauerstoff für die Brennstoffzelle zu erzeugen, ist eine weitere Anwendung der erfindungsgemäßen Hohlfasern. Derartige Sauerstoffelektroden sollten eine große Diffusionsfläche haben, um den Sauerstoff von dem Stickstoff und Kohlendioxid zu trennen (um das Abscheiden von Elektrolytkarbonaten zu verhindern), um eine elektrolytische Oberfläche für die Oxidation oder Reduktion des Sauerstoffs zu haben, um die Tauglichkeit des Trennsystems in dem für die Sauerstoffelektrode verwendeten Temperaturbereich zu erhöhen, und um eine Stromaufnahme fläche für die Elektrode zu schaffen.

All dies kann mit den erfindungsgemäßen Hohlfasern erreicht werden. Das katalytische Element könnte an der Oberfläche der Faser geliefert werden oder wenn es die Wirtschaftlichkeit zu-

läßt, könnte das katalytische Element in der Faser verwendet werden. Ausserdem könnte eine Oberfläche vorgesehen sein, um den Sauerstoff-Trennvorgang zu steigern. Dies könnte dasselbe Material wie der Katalysator in der kompakten Schicht sein oder es könnte ein gesondertes Metall oder ein entsprechendes Polymermaterial sein, das nach der Bildung an der Faser angebracht wird.

Bei einer Betriebsart könnte Luft in der Bohrung der Faser umgewälzt werden. Eine gewisse Menge Sauerstoff diffundiert durch die im wesentlichen nichtporöse, kompakte Schicht zu der Aussenseite der Faser und der restliche Stickstoff und das Kohlendioxid könnten aus der Faserbohrung abfließen. Hierbei kommt es zu einer leichten Erschöpfung des Sauerstoffs in dem durch die Hohlbohrung fließenden Luftstrom. Das Metall, das die Sauerstoffelektroden-Hohlbohrung aufweist, beispielsweise Silber würde es zulassen, daß die Elektrode bei Temperaturen über den Bereich von polymeren Hohlbohrungen hinaus arbeitet. Als Katalysatoren könnten in dieser Elektrode Silber und Platin verwendet werden. Die beschriebene Sauerstoffelektrode könnte in einer Brennstoffzelle auch als eine Methanol-Sauerstoffzelle verwendet werden.

Eine ziemlich einmalige Anwendung der erfindungsgemäßen Fasern mit einer im wesentlichen nicht porösen, kompakten Schicht ist die Natrium-Schwefel-Batterie. In dieser Batterie trennen dünnwandige feste Elektrolyte, wie beispielsweise β -Aluminiumoxid, das Natrium von dem Schwefel und es hat sich als technisch durchführbar herausgestellt, das β -Aluminiumoxid als sinterbares anorganisches Material der erfindungsgemäßen Faser einen ausgezeichneten festen Elektrolyten für derartige Batterien liefert.

Die Erfindung wird ferner anhand der folgenden Beispiele erläutert.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

599 Hämatit (Fe_2O_3), 500 g Magnetit (Fe_3O_4) und 212,1 g eines Acrylnitril-Copolymeren (etwa 93 % Acrylnitril und etwa 7 % Vinylacetat) wurden innig in einer Stabmühle 10 h lang gemischt. Das Hämatit und das Magnetit hatten eine durchschnittliche Partikelgröße von etwa 1 μm bzw. 0,7 μm . 850 cm^3 Dimethylacetamid und 0,5 cm^3 eines Benetzungsmittels, Sobitan-Monopalmitat (Tween 20) wurden gemischt und auf + 10° C abgekühlt und dann in einen großen Waring-Mischer (Modell Nr. 1112) eingebracht. Das Oxid - und Polymergemisch wurde in den Mischer eingebracht und von Hand umgerührt, um ein ziemlich gleichförmiges Gemisch zu schaffen. Das Gemisch wurde auf + 10° C abgekühlt, um die Lösefähigkeit des Lösungsmittels zu verringern und damit das Polymer mechanisch dispergiert wird, damit nur wenig in Lösung geht. Der Mischer wurde mit hoher Drehzahl gedreht, um das Oxid weiter zu mischen und das Polymer vollständig aufzulösen. Der Mischer wurde abgeschaltet, wenn eine Temperatur von etwa 42,5° C erreicht wurde, was durch ein Thermoelement in der Mischung festgestellt wurde. Die Wärme für den Temperaturanstieg wurde durch den Verlust an mechanischer Energie aufgebracht. Während der Mischdauer wurde ein Vakuum von etwa 56 cm Hg über dem Inhalt des Mixers aufrecht erhalten, um den Luftschluß in dem Gemisch zu verringern. Das resultierende Gemisch war eine Lösung des Acrylnitrilkopolymers, das eine gleichförmige Dispersion von Hämatit- und Magnetit-Partikeln enthält.

Dieses Gemisch wurde an einen (Dotier-) Behälter einer Spinnzuleitung einer Spinndüse, eingetaucht in ein Koagulierbad, übertragen. Das Gemisch wurde dann 0,5 h lang einem Vakuum von etwa 56 cm Hg ausgesetzt und wurde dann 0,25 h unter einen Druck von 2,4 kg/cm^2 gesetzt. Eine Zahnradschlepppumpe (Zenith-Pumpe, Größe Nr. eins), die sich mit 8,0 U/min dreht, lieferte 4,6 cm^3 des Gemisches pro Minute. Die Mischung wurde durch einen

Filterstapel mit einem rostfreien Endsieb mit einer Maschenweite von 0,125 (120 mesh) gefiltert. Das gefilterte Gemisch wurde in eine Hohlfaser-Spinndüse mit einem Aussendurchmesser von etwa 599 μm eingebracht. Die Mittennadel mit einem Aussendurchmesser von 240 μm und einem Innendurchmesser von 152 μm gab Wasser für eine innere Koagulation in einer Menge von 2 cm^3/min über die mittlere Kapillarnadel ab. Die extrudierte Faser wurde extern in einem auf 30° C gehaltenen Koagulierbad koaguliert. Die Temperatur des Gemisches in dem Behälter war höher als die Temperatur in dem Koagulierbad, welches 50 Volumenprozent Dimethylacetamid und Wasser enthielt.

Die Faser wurde dann mit 15 m/min auf eine erste Rolle aufgewickelt und wurde dann während des Verfahrens mit im wesentlichen der gleichen Geschwindigkeit fortgesetzt. Dann wurde die Vorläuferfaser mit Hilfe einer Leasona-Wickeleinrichtung auf eine Spule aufgewickelt. Die Spule wurde an der Eingangsseite eines Umwandlungssystems mit Ofen angeordnet. Ein Teil der Vorläuferfaser auf dieser Spule wurde in den Ofen eingebracht und bei 1100° C umgewandelt, wobei Reduktionsgase in die Ausgangsseite des Ofens in einer Menge von 15 l/min eingespeist wurden. Das Reduktionsgas enthielt etwa 88,2 % Wasserstoff, 6,2 % Methan und 5,1 % Kohlenmonoxid.

Die sich ergebende Eisenfaser hatte eine Wandstruktur mit einem radial anisotropen inneren Hohlraumvolumen mit einem Aussendurchmesser von etwa 572 μm und einem Innendurchmesser von etwa 173 μm . An der inneren Umfangszone ist die Faserwandstruktur stark zerklüftet.

Beispiel 2

1000 g schwarzen Nickeloxid (i.c.), ein Nickeloxid, das von der Fisher Scientific Co unter der Bezeichnung Fisher N-66 hergestellt wird, wurde mit 800 cm^3 Dimethylacetamid und 1,2 cm^3 eines Benetzungsmittels (Tween 40) gemischt. Das Gemisch wurde gründlich gemischt und Agglomerate des Oxids wurden in einem

Waring-Mischer 0,5 h lang zerkleinert. Der Inhalt des Mixers wurde auf $+ 10^{\circ}$ C abgekühlt. 205 g eines Acrylnitril-Kopolymers (etwa 93 % Acrylnitril und etwa 7 % Vinylacetat) wurden in dem Mischer zugefügt und vorher von Hand gemischt, um das Polymer gründlich zu benetzen und um ein ziemlich gleichförmiges Gemisch zu schaffen. Der Mischer wurde mit einer hohen Drehzahl gedreht, um dadurch das Oxid weiterzumischen und das Polymer vollständig aufzulösen. Der Mischer wurde abgeschaltet, wenn die Temperatur etwa 65° C erreichte, was durch ein Thermoelement in der Mischung festgestellt wurde. Die Wärme für den Temperaturanstieg wurde durch den Verlust an mechanischer Energie geliefert. Während der Mischdauer wurde ein Vakuum von etwa 56 cm Hg über dem Inhalt des Mixers aufrechterhalten, um einen Luftschluß in dem Gemisch zu verringern. Das resultierende Gemisch war eine Lösung des Acrylnitril-Kopolymeren, das eine feine Dispersion von Nickeloxid-Partikeln enthält.

Dies Gemisch wurde an dem (Dotier-) Behälter einer Spinnzuleitung mit einer Spinnöse übertragen, die in ein Koagulierbad eingetaucht worden ist. Das Gemisch wurde einem Vakuum von etwa 56 cm Hg 0,5 h lang ausgesetzt. Es wurde 0,5 h lang einem Druck von $2,4 \text{ kg/cm}^2$ ausgesetzt. Eine sich mit 12 U/min drehende Pumpe liefert $7,0 \text{ cm}^3/\text{min}$ des Gemisches. Das Gemisch wurde durch einen Filterstapel mit einem rostfreien Endsieb mit einer Maschenweite von 0,093 mm (160 mesh) gefiltert. Das gefilterte Gemisch wurde einer Hohlöser-Spinnöse mit einem Aussendurchmesser von etwa 1067 μm und einer inneren Nadel mit einem Aussendurchmesser von etwa 711 μm und einem Innendurchmesser von etwa 406 μm zugeführt. Wasser diente als das innere Koaguliermittel und strömte in einer Menge von $0,62 \text{ cm}^3/\text{min}$ durch die mittlere Nadel. Die resultierende, extrudierte Faser wurde extern in einem auf 27° C gehaltenen Koagulierbad mit 45 Gew.% Dimethylacetamid und 55 Gew.% Wasser koaguliert. Die Temperatur des Gemisches in dem Behälter war höher als die Temperatur in dem Koagulierbad. Die Faser wurde

dann mit 6 m/min auf eine erste Rolle aufgewickelt und wurde dann auf einer zweiten Rolle mit Wasser gewaschen, worauf sie in kochendem Wasser zwischen der zweiten und einer dritten Rolle (auf das 2,5-fache) gedehnt wurde. Die Faser wurde dann in einem Verhältnis von 0,8 zwischen der dritten und einer vierten Rolle entspannt. Schließlich wurde die Rolle mit 12 m/min mit einer Leesona-Wickeleinrichtung auf eine Spule gewickelt.

Nach dem Trocknen der Vorläuferfaser auf der Spule wurde sie auf der Innenseite eines Umwandlungsofens angeordnet. Ein Teil der Vorläuferfaser auf der Spule wurde in den Ofen eingebracht und bei 1100°C umgewandelt, wobei Reduktionsgase in die Auslaßseite des Ofens in einer Menge von 141/min eingeleitet wurden. Das Reduktionsgas bestand aus 1,9 % CO und der Rest war Wasserstoff. Sowohl die Vorläuferfaser als auch die Nickelfaser wiesen eine Wandstruktur mit einem radial anisotropen inneren Hohlraumvolumen mit einer kompakten Schicht an der Faseraußenfläche auf. Die Faser hat einen Aussendurchmesser von etwa $663\ \mu\text{m}$ und einen Innendurchmesser von etwa $203\ \mu\text{m}$.

Beispiel 3

Ein Gemisch aus 500 g Hämatit (Fe_2O_3), 500 g Nickeloxid (i.c.) und 250 g eines Acrylnitril-Kopolymeren (etwa 93 % Acrylnitril und etwa 7 % Vinylacetat) wurde über Nacht in einer Stabmühle gemischt. Ein Gemisch von $800\ \text{cm}^3$ Dimethylacetamid und $1,2\ \text{cm}^3$ eines Benetzungsmittels (Tween 40) wurde in einem großen Waring-Mischer auf $+10^{\circ}\text{C}$ abgekühlt. Das Gemisch von Oxiden und Polymer wurde in den Mischer eingebracht und von Hand umgerührt, um ein ziemlich gleichförmiges Gemisch zu erhalten. Der Mischer wurde dann mit hoher Drehzahl gedreht, um die Oxide weiterzumischen und das Polymer vollständig aufzulösen. Der Mischer wurde abgeschaltet, wenn die Temperatur der Mischung etwa $42,5^{\circ}\text{C}$ erreichte. Während der Mischdauer wurde ein Vakuum von etwa 56 cm Hg über dem Inhalt des Mixers auf-

rechterhalten, um einen Lufteinschluß in dem Gemisch zu verringern. Das sich ergebende Gemisch war eine Lösung des Acrylnitril-Kopolymeren, das eine feine Dispersion der Nickel- und Eisenoxid-Partikel enthält.

Das Gemisch wurde an den Behälter einer Spinnzuleitung mit einer Spinddüse übertragen, die in ein Koagulierbad eingetaucht war. Das Gemisch wurde dann einem Vakuum von etwa 56 cm Hg 0,5 h lang ausgesetzt und dann für 0,5 h unter einen Druck von $2,4 \text{ kg/cm}^2$ gesetzt. Eine sich mit 12,0 U/min drehende Pumpe lieferte $7,0 \text{ cm}^3$ des Gemisches pro Minute. Das Gemisch wurde durch einen Filterstapel mit einem rostfreien Edelstahlsieb mit einer Maschenweite von 0,125 mm (120 mesh) gefiltert. Das gefilterte Gemisch wurde als Hohlfaser durch eine Spinddüse mit einem Aussendurchmesser von etwa $635 \text{ }\mu\text{m}$ und mit einer mittig angeordneten Höhl-nadel mit einem Aussendurchmesser von $254 \text{ }\mu\text{m}$ und einem Innendurchmesser von $152 \text{ }\mu\text{m}$ extrudiert. Wasser diente als das innere Koaguliermittel und strömte mit einer Geschwindigkeit von $5,0 \text{ cm}^3/\text{min}$ durch die Mittennadel. Die Faser wurde bei 27° C in einem Koagulierbad aus 50 % Dimethylacetamid und 50 % Wasser koaguliert. Die Temperatur des Gemisches in dem Behälter war höher als die Temperatur in dem Koagulierbad. Die Faser wurde mit 6 m/min auf eine erste Rolle aufgewickelt und wurde mit dem Koagulierbad-Gemisch gewaschen. Die Faser wurde auch mit Wasser auf einer zweiten Rolle gewaschen, und danach in kochendem Wasser zwischen der zweiten und der dritten Rolle auf das 2,5-fache gedehnt. Die Faser wurde dann auf ein 0,8-Verhältnis zwischen der dritten und vierten Rolle entspannt und wurde dann mit einer Leasona-Wickeleinrichtung mit 12 m/min auf einer Spule aufgewickelt. Nach dem Trocknen der Vorläuferfaser auf der Spule wurde sie an der Eingangsseite eines Konvertierungsofens angeordnet. Ein Teil der Vorläuferfaser auf der Spule wurde in den Ofen eingebracht und bei 1100° C umgewandelt, wobei Reduktionsgase in die Ausgangsseite des Ofens in einer

Menge von 141/min eingeleitet wurden. Das Reduktionsgas bestand aus 1,9 % CO und der Rest aus Wasserstoff. Sowohl die Vorläuferfaser als auch die Nickellegierungs-Faser wies eine Wandstruktur mit einem radial anisotropen inneren Hohlraumvolumen mit einer kompakten Schicht an der Faseraußenfläche auf. Die Nickellegierungsfaser hat einen Aussendurchmesser von etwa 559 μm und einen Innendurchmesser von etwa 173 μm .

Beispiel 4

128,8 g (wasserfreies) Natriumsilikat, 28,8 g Siliziumdioxid und 40,6 g Kalziumoxid wurde in 600 cm^3 Dimethylacetamid gemischt. Die Mischung wurde sorgfältig gemischt und Agglomerate wurden 0,5 h lang in einem Waring-Mischer zerkleinert. Der Inhalt des Mixers wurde auf $+10^\circ\text{C}$ abgekühlt. 135,9 g eines Acrylnitril-Kopolymeren (etwa 93 % Acrylnitril und etwa 7 % Vinylacetat) wurden dem Mischer zugefügt und von Hand gemischt, um ein ziemlich gleichförmiges Gemisch zu erhalten.

Der Mischer wurde mit hoher Drehzahl gedreht, um das Oxid zu mischen und das Polymer vollständig aufzulösen. Der Mischer wurde abgeschaltet, wenn die Temperatur des Gemisches 100°C erreichte. Während des Mischens wurde ein Vakuum von etwa 56 cm Hg über dem Inhalt des Mixers aufrechterhalten, um Lufteinschlüsse in dem Gemisch zu verringern.

Das sich ergebende Gemisch war eine Lösung des Acrylnitril-Kopolymeren, das eine feine Dispersion der Natriumsilikat-, Siliziumdioxid- und Kalziumoxid-Partikel enthält. Dies Gemisch wurde an den (Dotier-)Behälter einer Spinnzuleitung eingebracht. Das Gemisch wurde dann einem Vakuum von etwa 56 cm Hg 0,5 h lang ausgesetzt, und wurde dann zum Spinnen mit einer in ein Koagulierbad eingetauchten Spinndüse unter einem Druck von 2,4 kg/cm^2 gesetzt. Eine sich mit 25 U/min drehende Pumpe lieferte 14,6 cm^3/min des Gemisches. Das Gemisch wurde durch ein grobes Sieb mit einer Maschenweite von 0,177 mm (80 mesh)

gefiltert. Das gefilterte Gemisch wurde einer Hohlfaser-Spinn-
düse mit einem Aussendurchmesser von etwa 1321 μm und einer
hohlen Mittennadel mit einem Aussendurchmesser von 889 μm
und einem Innendurchmesser von 584 μm zugeführt. Wasser dien-
te als das innere Koaguliermittel und strömte mit 3,1 cm^3/min
durch die Mittennadel. Die Faser wurde bei 27° C in einem
Koagulierbad mit 45 Volumenprozent Dimethylacetamid und 55 Vo-
lumenprozent Wasser koaguliert. Die Temperatur des Gemisches in
dem Dotierbehälter war höher als die Temperatur in dem Koa-
gulierbad. Das Spinnen wurde zeitweilig unterbrochen, aber
Proben der Vorläuferfaser wurden erhalten, welche eine Wand-
struktur mit einem radial anisotropen inneren Hohlraumvolumen
hatten. Ein Teil der Vorläuferfaser wurde bei 110° C 8 min.
lang in einer Stickstoffatmosphäre durch einen Ofen geleitet.
Der Teil der Hohlfaser wurde schwarz, wahrscheinlich infolge
des Vorhandenseins von Kohlenstoffpartikeln. Diese Faserprobe
wurde dann in einer Luftatmosphäre 1 h lang auf 1000° C er-
hitzt. Der sichergebende Abschnitt einer Glas-Hohlfaser war
hart und hatte fortlaufend eine Wandstruktur mit einem radial
anisotropen inneren Hohlraumvolumen mit einer kompakten Schicht
an der Faseraußenfläche. Die Faser hat einen Aussendurchmesser
von etwa 1311 μm und einen Innendurchmesser von etwa 1048 μm .

Beispiel 5

Ein Gemisch von 920 g Nickeloxid (i.c.); (Fisher N-66), 80 g
Magnetit (Fe_3O_4) (Fisher I-119) und 800 cm^3 Dimethylacetamid
wurde in eine Stahlkugel enthaltende Kugelmühle eingebracht.
Die Kugelmühle wurde gedreht, bis diese Materialien gründlich
gemischt waren, und die Agglomerate und andere große Partikeln
wurden im wesentlichen zerkleinert. Dieses Gemisch wurde auf
etwa + 10 C abgekühlt und durch einen Buckner-Trichter gefil-
tert, bei welchem ein feines Filtermedium aus 100 % Nylon-
filtergewebe verwendet wurde (Style No. W.N.H.-Y 7MO-PD8
(Feon)). Die Stahlkugeln wurden durch ein großes über dem

Bruckner-Tunnel angeordnetes Sieb getrennt. Mit dem Filtergewebe wurden große Partikel oder Agglomerate entfernt, welche nicht während des Mahlens in der Kugelmühle zerkleinert worden waren.

Der Ausfluß aus dem Filter strömte unmittelbar von dem Trichter in einen großen Waring-Mischer. 204,8 g eines Acrylnitril-Kopolymeren (etwa 93 % Acrylnitril und 7 % Vinylacetat) wurde dem Mischer zugesetzt und vorgemischt, um ein ziemlich gleichförmiges Gemisch zu erhalten. (Das Lösungsmittel ist abgekühlt worden, um das Polymer ohne eine Auflösung oder Zersetzung vormischen zu können). Durch den Mischer wurden die Oxide gemischt und das Polymer aufgelöst. Das Mischen wurde beendet, wenn die Temperatur 75° C erreichte, was mittels eines in die Mischung eingetauchten Thermoelements gefühlt wurde. Die Wärme für den Temperaturanstieg wurde durch den Abbau an mechanischer Energie während des Mischens zugeführt. In dieser Mischdauer wurde ein Vakuum von etwa 56 cm Hg über dem Inhalt des Mixers aufrechterhalten, um einen Gaseinschluß in dem Gemisch zu verringern. Das sich ergebende Gemisch war eine Lösung des Acrylnitril-Kopolymeren, das eine gleichförmige Dispersion der Oxidpartikel enthielt.

Dies Gemisch wurde unmittelbar an den Dotierbehälter einer Spinnleitung mit einer in ein Koagulierbad eingetauchten Spinndüse übertragen. Das Gemisch wurde einem Druck von 4,2 kg/cm² ausgesetzt und es wurde mit dem Pumpen begonnen. Eine Pumpe wurde mit 6,0 U/min gedreht, und lieferte 3,5 cm³/min des Gemisches. Das Gemisch wurde durch ein Filterstapel mit einem Stahlendfilter mit einer lichten Maschenweite von 0,037 mm (400 mesh) gefiltert. Das gefilterte Gemisch wurde zur Bildung der Hohl-faser einer Spinndüse zugeführt. Die Spinndüse hatte einen Aussendurchmesser von etwa 711 µm und eine Mittelnadel mit einem Aussendurchmesser von etwa 457 µm und einen Innendurchmesser von 254 µm. Das innere Koaguliermittel, welches Wasser bei 22° C war, strömte mit einer Geschwindigkeit von 0,76 cm³/min durch die mittlere Nadel. Das Koagulierbad ent-

hielt bei 18° C 65 % Dimethyl-acetamid und 35 % Wasser. Die Temperatur der Mischung in dem Dotierbehälter war höher als die Temperatur des Koagulierbads. Nach dem Durchlaufen der Faser durch das Koagulierbad wurde es mit einer Geschwindigkeit von 6 m/min auf eine erste Rolle gewickelt. Es wurde auf dieser Rolle mit einer Lösung aus dem Koagulierbad gewaschen (um dadurch den Koagulierprozeß zu unterstützen). Die Faser wurde auf einer zweiten Rolle mit endionisiertem Wasser gewaschen. Die Faser wurde zwischen der zweiten und dritten Rolle in einem kochendes Wasser enthaltenden Dehnungsbad (um das 2,5-fache) gedehnt. Nach dem Dehnen wurde die Faser bei einem 0,8 Verhältnis zwischen der dritten und vierten Rolle entspannt (getempert). Schließlich wurde die Faser mit 12 m/min mit einer Leasona-Wickeleinrichtung auf eine Spule gewickelt. Die polymere Vorläufer Hohlfaser hatte einen Aussendurchmesser von etwa 643 μ m und einen Innendurchmesser von etwa 0,5 dieses Wertes.

Die Spule mit der Vorläuferfaser wurde etwa 18 h lang in einem Behälter eingeweicht, durch den ständig frisches deionisiertes Wasser hindurchfloß. Nachdem die Spule 24 h lang an der Luft bei Raumtemperatur und -feuchtigkeit getrocknet wurde (etwa 25° C und 50 % relativer Feuchtigkeit), wurde die Spule auf der Innenseite eines Konvertierungsofens angeordnet. Die Faser wurde von der Spule vor dem Nässen und Dämpfen in einem Wasserbehälter abgewickelt. Die Faser wurde dann mittels eines Förderbandes durch eine kleine Zuführöffnung in den Ofen eingebracht. Die Ofentemperatur betrug 1080° C und mit einer Geschwindigkeit von 7,61/min wurde ein Gas eingeleitet, das etwa 34,4 % Wasserstoff, 0,9 % Kohlenmonoxid und 64,7 % Stickstoff enthielt. Die Konvergierungszeit betrug bei der Betriebstemperatur 8 min.

Die resultierende Nickel-Eisen-Legierungs-Faser hatte wie die Vorläuferfaser eine Wandstruktur mit einem radial anisotropen inneren Hohlraumvolumen und einer Haut an der Aussenfläche.

Die Faser war hart bzw. fest und dehnbar. Die Faser hatte einen Aussendurchmesser von etwa 381 μm und einen Innendurchmesser von etwa 203 μm .

Während eines Versuchs mit einem Reformiergas, das etwa 37 % Wasserstoff und 51 % Wasserdampf enthielt, wobei die restlichen Teile aus kleinen Mengen Kohlenmonoxid, Kohlendioxid und Methan bestanden, ist die Durchsetzgeschwindigkeit für Wasserstoff bei verschiedenen Temperaturen in der folgenden Tabelle wiedergegeben.

Tabelle

Temperatur ($^{\circ}\text{C}$)	Durchsetzgeschwindigkeit [$\text{cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^2\text{-sec}-(\text{cmHg})^{0,5}$]
700	$1,2 \times 10^{-3}$
750	$1,7 \times 10^{-3}$
800	$2,2 \times 10^{-3}$
855	$3,0 \times 10^{-3}$

Beispiel 6

Ein Gemisch von 264 g β -Aluminiumoxid (gebranntes XB-2, Superground von der Alcoa Chemical Company) und 600 cm^3 Dimethylacetamid wurden in eine Keramikugel enthaltende Kugelmühle eingebracht. Das Gemisch wurde etwa 100 h lang gemahlen, um die Bestandteile sorgfältig zu mischen und Agglomerate zu zerkleinern. Der Inhalt der Kugelmühle wurde dann in einen großen Waring-Mischer eingebracht, nachdem die Keramikugeln abge-sondert wurden. Der Inhalt des Mixers wurde auf -10°C abgekühlt und ein Acrylnitril-Kopolymer (etwa 87 % Acrylnitril, etwa 7 % Vinylacetat und etwa 6 % Vinylbromid) wurden zusammen mit 0,6 cm^3 eines Benetzungsmittels (Tween 40) zugesetzt. Der sich ergebende Schlamm wurde abgekühlt, um ein Vormischen des

Kopolymeren ohne dessen Auflösung zu ermöglichen. Mit dem Mischer wurde dann das β -Aluminiumoxid gemischt und das Polymer aufgelöst. Das Mischen wurde beendet, wenn eine Temperatur von 65° C erreicht war. Die Wärme für den Temperaturanstieg wurde durch den Verlust an mechanischer Energie während des Mischens geliefert. Während des Mischens wurde ein Vakuum über dem Inhalt des Mixers aufrechterhalten, um Gaseinschlüsse in dem Gemisch zu verringern. Das sich ergebende Gemisch war eine Lösung des Acrylnitril-Kopolymeren, das eine gleichförmige Dispersion der β -Aluminiumoxid-Partikel enthielt.

Das Gemisch wurde an den Dotierbehälter einer Spinnleitung mit einer in ein Koagulierungsmittel eingetauschten Spinndüse übertragen. Das Gemisch wurde einem Druck von $4,5 \text{ kg/cm}^2$ ausgesetzt und es wurde mit dem Pumpen begonnen. Eine Pumpe lieferte das Gemisch mit einer Geschwindigkeit von $7,0 \text{ cm}^3/\text{min}$. Das Gemisch wurde durch ein in der Leitung angeordnetes Filter mit einer Maschenweite von $0,25 \text{ mm}$ (60 mesh) gefiltert. Das gefilterte Gemisch wurde zur Bildung einer Hohl- oder Flachfaser einer Spinndüse zugeführt. Diese Spinndüse hatte einen Aussendurchmesser von etwa $1067 \text{ }\mu\text{m}$ und eine mittlere Nadel mit einem Aussendurchmesser von $711 \text{ }\mu\text{m}$ und einen Innendurchmesser von $406 \text{ }\mu\text{m}$. Das innere Koagulierfluid, Wasser mit 22° C, strömte mit einer Geschwindigkeit von $3,0 \text{ cm}^3/\text{min}$ durch die mittlere Nadel. Das Koagulierbad war ein Gemisch von jeweils 50 Volumenprozent Methylacetamid und Wasser bei 21° C. Die Temperatur des Gemisches in dem Dotierbehälter war höher als die Temperatur in dem Koagulierbad. Die koagulierte Faser wurde auf eine erste Rolle mit einer Geschwindigkeit von 6 m/min aufgewickelt und wurde mit der Koagulierbadlösung gewaschen, um die Koagulation weiter zu unterstützen. Die Faser wurde mit deionisiertem Wasser auf der zweiten Rolle gewaschen. Die Faser wurde zwischen der zweiten und dritten Rolle in kochendem Wasser (auf das 2,5-fache) gedehnt. Um die Zähigkeit bzw. Härte zu erhöhen, wurde die Faser zwischen der dritten und vierten Rolle in

kochendem Wasser entspannt (Verhältnis 0,8). Schließlich wurde die Faser mit 12 m/min mit einer Leasona-Aufwickleinrichtung auf eine Spule aufgewickelt. Ein Teil der sich ergebenden Faser wurde über Nacht in einer 10 %igen Natriumkarbonat-Lösung eingeweicht und in einem Trockenofen bei etwa 65° C unter einem Vakuum von 56 cm Hg etwa 2 h lang getrocknet. Ein Teil dieser getrockneten Vorläuferfaser wurde mit Aluminiumoxid-Pulver bedeckt und unter Stickstoff bei 1750° C erhitzt und 1 h lang auf dieser Temperatur gehalten. Die sich ergebende β -Aluminiumoxid aufweisende Hohl- und die Vorläuferfaser wiesen eine Wandstruktur mit einem radial anisotropen inneren Hohlraumvolumen und mit einer kompakten Schicht an der Faseraußenfläche auf. Die Faser hat einen Aussendurchmesser von etwa 599 μ m und einen Innendurchmesser von etwa 318 μ m.

Beispiel 7

292 g zerstäubtes Aluminiumpulver (von Reynolds Metals Co., Güte 1-131) und 204,8 g eines Acrylnitril-Kopolymeren (etwa 93 % Acrylnitril und etwa 7 % Vinylacetat) wurden von Hand in 800 cm³ eines vorher auf 10° C abgekühlten Dimethylacetamid-Lösungsmittels dispergiert. Ein gründliches Mischen des Aluminiumpulvers und ein Auflösen des Kopolymeren wurde in einem Waring-Mischer durchgeführt, bis eine Endtemperatur von 70° C erreicht war. Die Wärme für den Temperaturanstieg wurde aus dem Abbau mechanischer Energie während des Mischens erhalten. Das sich ergebende Gemisch wurde von dem Mischer an den Dotierbehälter einer Spinnleitung übertragen, wobei eine Hohl- und die Vorläuferfaser-Spinndüse in ein Koagulierbad eingetaucht war. Eine Pumpe lieferte 7,0 cm³/min des Gemisches an eine Spinndüse. Die Spinndüse hatte einen Aussendurchmesser von etwa 1829 μ m und eine mittlere Nadel mit einem Aussendurchmesser von 1245 μ m und einen Innendurchmesser von 883 μ m. Das innere Koagulierfluid, das der mittleren Nadel zugeführt wurde, war Wasser mit etwa 25° C. Das Koagulierbad war bei 18° C ein Gemisch

von 65 Vol% Dimethylacetamid mit Wasser. Die Temperatur des Gemisches in dem Dotierbehälter war höher als die Temperatur in dem Koagulierbad. Die koagulierte Faser wurde aus dem Koagulierbad heraus auf eine erste Rolle mit 6 inch/min aufgewickelt und wurde mit der Koagulierbad-Lösung gewaschen, um die Koagulation zu unterstürzen. Die Faser wurde mit deionisiertem Wasser auf der zweiten Rolle gewaschen. Die Faser wurde dann zwischen der zweiten und dritten Rolle in kochendem Wasser (auf das 2,5-fache) gedehnt. Die Faser wurde dann zwischen der dritten und vierten Rolle in kochendem Wasser getempert (Verhältnis 0,8). Proben der sich ergebenden Vorläufer-Hohlfasern wurden von der vierten Rolle genommen. Diese wurden unter dem Mikroskop geprüft und es wurde eine Wandstruktur mit einem radial anisotropen inneren Hohlraumvolumen festgestellt.

Eine Probe der Vorläuferfaser wurde in einen Röhrenofen eingebracht und bei Anwesenheit von Luft auf bis zu 1000° C erhitzt. Die Probe wurde dann 2 h lang auf dieser Temperatur erhalten. Nach dem Abkühlen der Faser wurde die resultierende Aluminiumoxid-Hohlfaser geprüft und es wurde eine Wandstruktur mit einem radial anisotropen inneren Hohlraumvolumen festgestellt. Die Faser hatte einen Aussendurchmesser von etwa 823 μm und einen Innendurchmesser von 404 μm .

Ende der Beschreibung.

ERFINDUNGSANSPRÜCHE

1. Im wesentlichen anorganische, monolithische Hohlfaser, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine Wandstruktur mit einem radial anisotropen inneren Hohlraumvolumen hat.
2. Hohlfaser nach Punkt 1, gekennzeichnet durch ein inneres Hohlraumvolumen von etwa 15 % bis etwa 95 %.
3. Hohlfaser nach Punkt 2, gekennzeichnet durch ein inneres Hohlraumvolumen in der äusseren Umfangszone von etwa 10 bis etwa 35 % und ein inneres Hohlraumvolumen in der inneren Umfangszone von etwa 75 bis 95 %.
4. Hohlfaser nach Punkt 5, gekennzeichnet durch einen Aussendurchmesser von bis zu etwa 2000 μm .
5. Hohlfaser nach Punkt 4, gekennzeichnet durch einen Aussendurchmesser von etwa 50 bis etwa 700 μm .
6. Hohlfaser nach einem der Punkte 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine kompakte, feste Schicht aufweist.
7. Hohlfaser nach Punkt 6, dadurch gekennzeichnet, daß die kompakte Schicht eine Haut an der Aussenfläche der Faser aufweist.
8. Hohlfaser nach Punkt 7, dadurch gekennzeichnet

z e i c h n e t , daß die Haut im wesentlichen nichtporös ist.

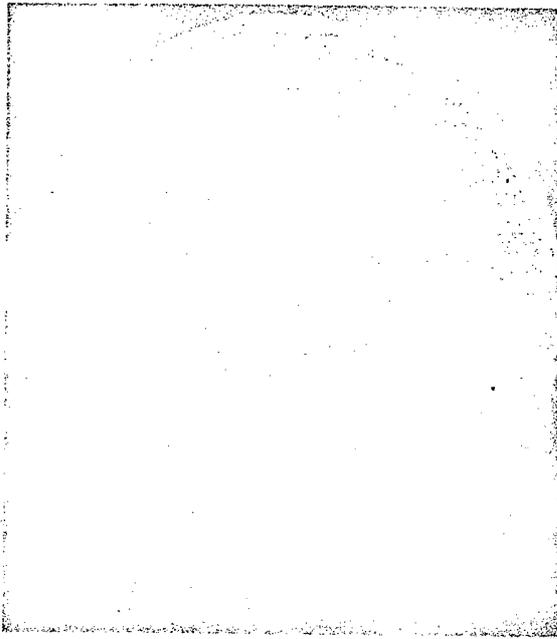
9. Hohlfaser nach Punkt 6, d a d u r c h g e k e n n - z e i c h n e t , daß die kompakte, feste Schicht eine Haut an der Innenfläche der Faser ist.
10. Hohlfaser nach Punkt 9, d a d u r c h g e k e n n - z e i c h n e t , daß die Haut im wesentlichen nichtporös ist.
11. Hohlfaser nach Punkt 6, d a d u r c h g e k e n n - z e i c h n e t , daß sich die kompakte, feste Schicht innerhalb der Faserwand befindet.
12. Hohlfaser nach Punkt 11, d a d u r c h g e k e n n - z e i c h n e t , daß die kompakte, feste Schicht innerhalb der Faserwand im wesentlichen nichtporös ist.
13. Hohlfaser nach Punkt 4, d a d u r c h g e k e n n - z e i c h n e t , daß die Wanddicke etwa 20 bis etwa 300,um beträgt.
14. Hohlfaser nach einem der Punkte 1 bis 13, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß sie ein Metall aufweist.
15. Hohlfaser nach Punkt 14, d a d u r c h g e k e n n - z e i c h n e t , daß das Metall Nickel oder eine Nickellegierung ist.
16. Hohlfaser nach Punkt 15, d a d u r c h g e k e n n - z e i c h n e t , daß das Metall eine Nickellegierung ist, die Nickel und Eisen enthält.
17. Verfahren zum Herstellen von Hohlfasern, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß

- a) eine Lösung eines organischen faserbildenden Polymers, die in gleichförmig dispergierter Form einsinterbares, anorganisches Material enthält, hergestellt wird;
- b) die das anorganische Material enthaltende Polymerlösung durch eine Hohlfaserspinnlösung extrudiert wird;
- c) eine polymere Vorläufer-Hohlfaser, welche mit dem anorganischen Material beladen ist, die eine Wandstruktur mit einem radial anisotropen inneren Hohlraumvolumen aufweist, gebildet wird;
- d) die polymere Vorläufer-Hohlfaser behandelt wird, um das organische Polymer zu entfernen; und
- e) das resultierende anorganische Material gesintert wird, mit der Maßgabe, daß die Schritte d) und e) unter Bedingungen durchgeführt werden, daß eine Struktur mit einer radial anisotropen Innenhohlraumwand in der Hohlfaser aufrecht erhalten wird.
18. Verfahren nach Punkt 17, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß das anorganische Material, das gleichförmig in der Polymerlösung dispergiert wird, eine Metallverbindung aufweist, die vor oder während des Sinterns zu dem elementaren Metall reduziert wird.
19. Verfahren nach Punkt 18, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß die Metallverbindung ein Metalloxid aufweist.
20. Verfahren nach Punkt 19, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß das Metalloxid Nickeloxid oder ein Gemisch aus Nickeloxid mit einem Oxid eines Metalls ist, das eine Nickellegierung bildet.
21. Verfahren nach Punkt 20, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß das Metalloxid, das eine Nickellegierung bildet, Eisenoxid ist.

22. Verfahren nach einem der Punkte 17 bis 21, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß die das anorganische Material enthaltende Polymerlösung direkt in ein Koagulierungsbad extrudiert wird.
23. Verfahren nach einem der Punkte 17 bis 21, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß ein Fluid, welches ein Koagulierungsmedium enthält, in die Bohrung der Faser eingespritzt wird, wenn diese extrudiert wird.
24. Verfahren nach einem der Punkte 17 bis 21, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß die polymere Vorläuferfaser mit einer kompakten Schicht gebildet wird.
25. Verfahren nach Punkt 24, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß die kompakte Schicht eine Haut an der Aussenfläche der Faser aufweist.

Hierzu 4 Seiten Zeichnungen

-79-212896



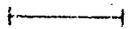
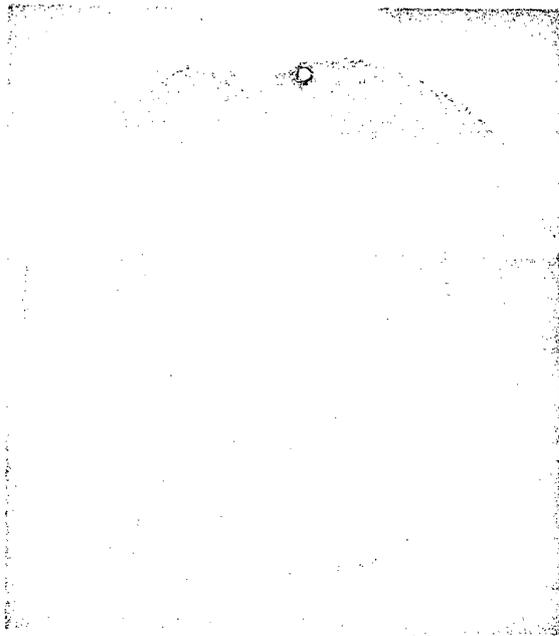
100.0 U 
16-1 20.0 10 166 500

FIG. 1.



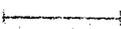
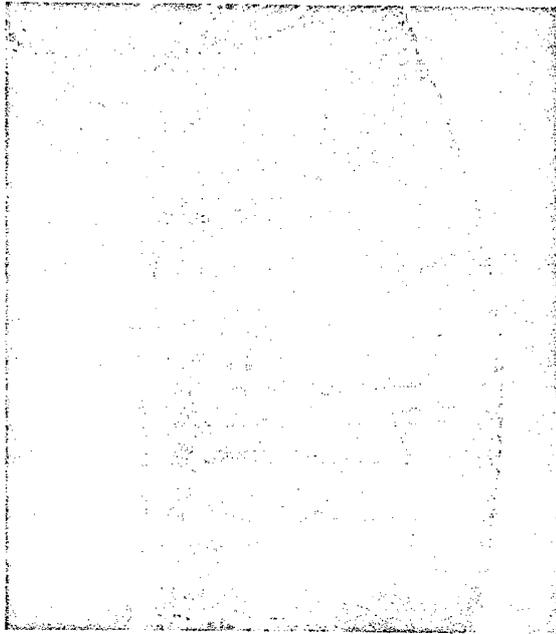
100.0 U 

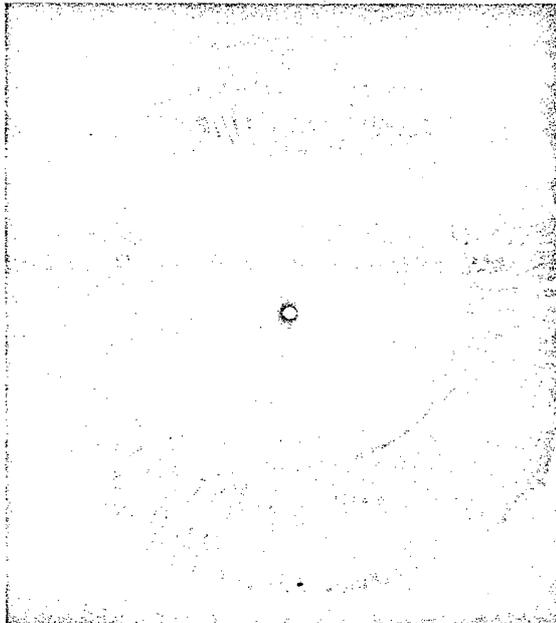
FIG. 2.

212896 -80-



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.

212896-81-

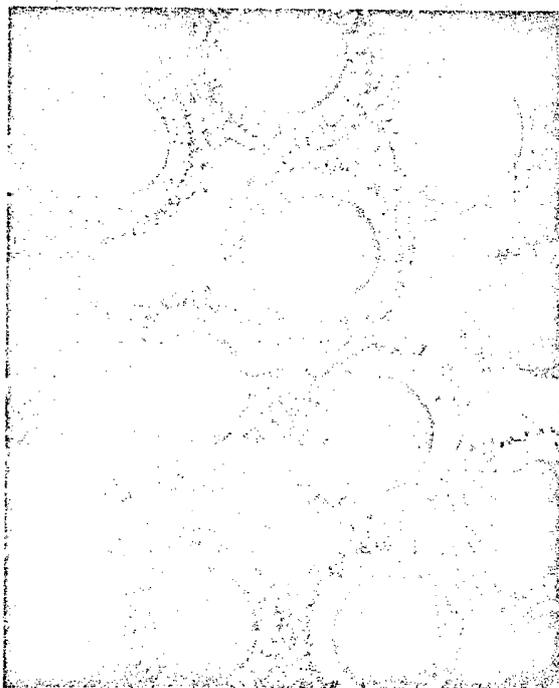


FIG. 5.



0 10.0U |-----|
20-2 20.0 17 19 1 10 1

FIG. 6.

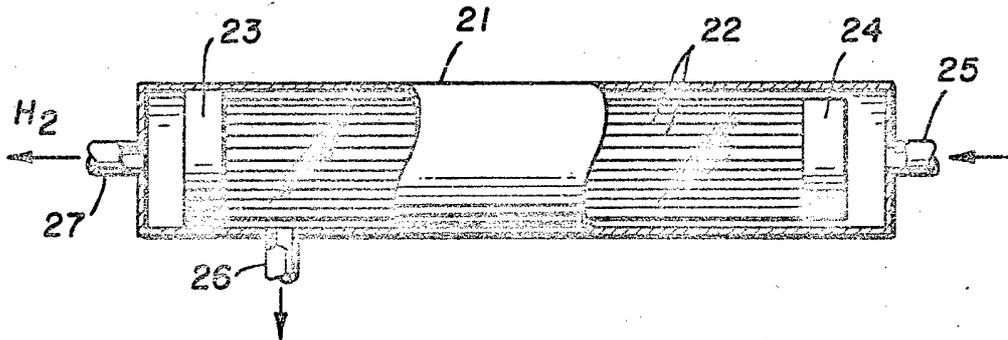


FIG. 7.

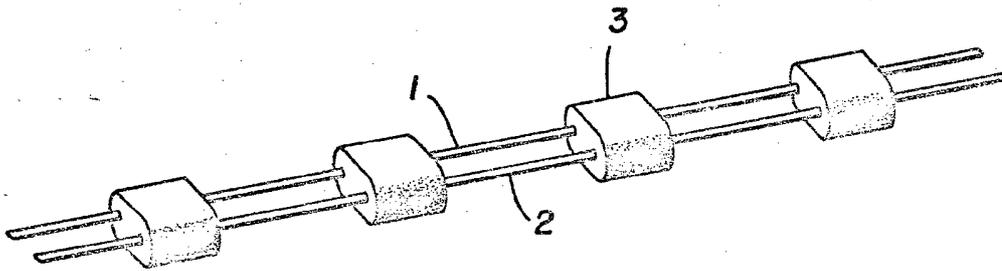


FIG. 8.

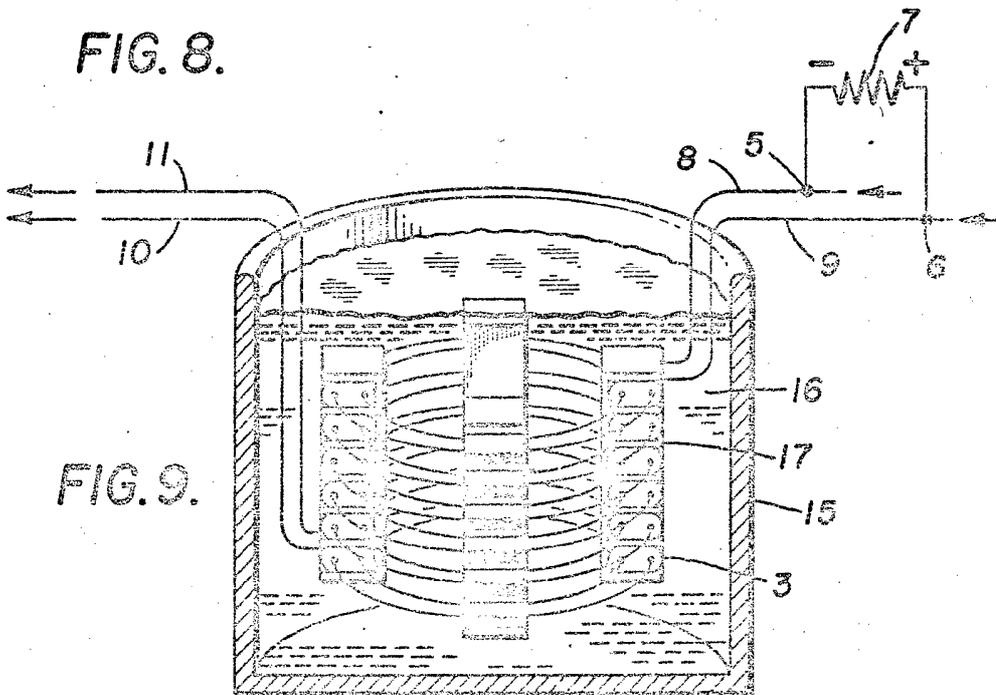


FIG. 9.