



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT  
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤① Int. Cl.<sup>3</sup>: C 04 B 21/00  
C 04 B 39/12  
B 32 B 1/10  
B 01 J 35/04

**Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein**  
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ PATENTSCHRIFT A5

⑪

646 125

<p>⑳ Gesuchsnummer: 5685/80</p> <p>㉓ Anmelddatum: 25.07.1980</p> <p>㉔ Patent erteilt: 15.11.1984</p> <p>④⑤ Patentschrift veröffentlicht: 15.11.1984</p>	<p>㉗ Inhaber: Jan Grochol, Winterthur</p> <p>㉘ Erfinder: Grochol, Jan, Winterthur</p>
---	---

⑤④ **Verfahren zur Herstellung eines keramischen Kontaktkörpers und nach dem Verfahren hergestellter Kontaktkörper.**

⑤⑦ Herstellung von siebartigen keramischen Körpern in schnellem fließbandartigem Verfahren. Ein Gewebeflächenband wird mehrmals durch Suspensionen gezogen und intensiv getrocknet, fortlaufend gefaltet und bei 800°C in 5 bis 15 Sekunden gehärtet. Anschliessend wird das Band geschnitten, zum keramischen Körper zusammengesetzt und oberhalb 800°C gesintert. Aus der Suspension, die aus feuerfesten Pulvern, kolloidaler Polysäure und mindestens drei freien Anionen in wässrig-alkoholischer Lösung besteht, wird bei raschem Trocknen in Luftstrom eine plastische Umhüllung des Gewebes gebildet. Diese Umhüllung ist bis 150°C weich und verformbar, bei höheren Temperaturen polymerisiert sie schnell und kann direkt gesintert werden.

## PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung eines Kontaktkörpers für Stoffaustauschkolonnen und Reaktoren, der aus geformten keramischen Schichten besteht, die an gegenseitig sich stützenden Stellen zusammengefügt sind und durchlaufende Strömungskanäle bilden, dadurch gekennzeichnet, dass eine siebartige Struktur der Schichten durch mehrfache Beschichtungen eines Gewebebandes mit Suspensionen und anschließende Trocknungen im Luftstrom bei Temperaturen bis 150 °C zuerst als plastische Umhüllung des Gewebes gebildet wird, wobei die Suspensionen aus einer kolloidalen Polysäure, welche aus feuerfeste Oxyde bildenden Verbindungen und aus mindestens drei freien Anionen mit abgestufter Stärke im flüssigen wässrig-alkoholischen Anteil erhalten wurde und aus gelbildenden und kristallinen feuerfesten Komponenten im pulverigen Anteil bestehen, und dass anschliessend das Band fortlaufend geformt wird und bei Temperaturen im Bereich von 800 °C in 5 bis 15 Sekunden gehärtet wird, danach zum geordneten keramischen Körper zusammengesetzt und bei Temperaturen oberhalb 800 °C gesintert wird.

2. Verfahren nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die kolloidale Polysäure aus Oxyde bildenden Verbindungen des Siliziums, Aluminiums und Zirkoniums in wässrig-alkoholischer Lösung erhalten wurde und der pulverige Anteil der Suspension aus oxydischen Verbindungen von denselben Grundelementen Si, Al und Zr besteht.

3. Verfahren nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindungen zur Bildung der keramischen Schichten mindestens zwei der Elemente Si, Zr, Ti, Ge, Al, Cr, P, V, W und Mo enthalten.

4. Verfahren nach einem der Patentansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass zur Bildung von spezifischen Eigenschaften des Kontaktkörpers, insbesondere Porosität, katalytischer Aktivität und Oberflächenspannung, zu einzelnen Beschichtungen des Gewebebandes porenbildende Substanzen und/oder oberflächenaktive Metalle und Verbindungen zugegeben werden.

5. Kontaktkörper, hergestellt nach dem Verfahren gemäss einem der Patentansprüche 1 bis 4.

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung eines keramischen Kontaktkörpers gemäss dem Oberbegriff des Patentanspruches 1.

Es ist bekannt, keramische Kontaktkörper nach zahlreichen Verfahren herzustellen. Die an sie gestellten technischen Anforderungen sind, ausser normalerweise vorhandener Korrosions- und Wärmebeständigkeit, jeweils nur teilweise erfüllt. In der Regel werden die Kolonnen und Reaktoren mit grossem Durchmesser (oberhalb 60 cm) mit entsprechend grober und billiger Keramik gefüllt. Ein wesentlicher Nachteil dieser Füllungen besteht in ihrer Grobheit, dem grossen Volumen zufolge ist die Durchlässigkeit für strömende Medien schlecht, der Druckabfall hoch, die Leistung (wie z. B. Trennstufenzahl) gering und der Aufwand an Energie entsprechend gross.

Die bekannten dünnwandigen keramischen Kontaktkörper (in Form von Honigwaben, Rörchenbündeln, zusammengestellten Plättchen oder gefalteten Folien, usw.) sind für Reaktoren mit kleinem Volumen und Durchmesser (wie z. B. Auspuffverbrenner) vorgesehen. Derartige Kontaktkörper sind trotz normalerweise guter Durchlässigkeit (bei parallelen Strömungskanälen) durch schlechte Vermischung der

strömenden Medien benachteiligt, und deshalb für Kolonnen und Reaktoren mit grossem Durchmesser ungeeignet. Es kann auch kostspielig und technisch schwierig sein, derartige Kontaktkörper in grossem Massstab herzustellen.

Es ist schon vorgeschlagen worden, gefaltete keramische Folien in einem kontinuierlichen Prozess herzustellen, die auch zu grossdimensionalen Kontaktkörpern zusammengesetzt und gesintert werden können. Als Nachteil derartiger Ausführungen haben sich die Folgen der Undurchlässigkeit der Folien, d. h. Einschränkungen im Durchfluss, im Kontakt und in Vermischung der strömenden Medien, erwiesen.

Demgegenüber liegt der Erfindung die Aufgabe zugrunde, die geordneten keramischen Kontaktkörper aus siebartigen Schichten herzustellen, die für die Prozesse in strömenden Medien bedeutende Vorteile bringen.

Diese Aufgabe ist erfindungsgemäss dadurch gelöst, dass das Gewebe, das nach den geforderten Abmessungen der Maschen und nach der Struktur des Endproduktes gewählt wird, derart mit der Keramik beschichtet wird, dass die keramikbildende Suspension, bestehend aus einem kristallinen und einem kolloidalen Anteil in wässrig-alkoholischer Lösung, die nach Aufbringen auf das Gewebe einer rapiden Schrumpfung des Volumens unterworfen ist und nach schnellen Trocknen im Luftstrom eine dichte und flüssigkeitslose, jedoch biegsame und verformbare Umhüllung des Gewebes ergibt. Diese bildet nach Formgebung, anschliessender Versteifung bei Temperaturen gegen 800 °C in 5 bis 15 Sekunden eine harte für die folgende mechanische Verarbeitung und für den Sinterprozess geeignete siebartige Struktur.

Der Kontaktkörper, der aus siebartigen keramischen Schichten gebildet wird, hat den Vorteil, dass die sich gegenseitig abstützenden und durchlaufende Strömungskanäle bildenden Schichten miteinander verbunden sind, wobei die Schichten durch mehrfache Beschichtung eines Gewebes mit keramikbildenden Suspensionen und durch anschliessende Trocknungen im Luftstrom siebartige Struktur erhalten, anschliessend gefaltet, bei erhöhter Temperatur versteift, danach zum Kontaktkörper zusammengesetzt und gesintert werden.

Ein vorteilhaftes Anwendungsgebiet der Erfindung sind Katalysatoren in Reaktoren und Verbrennungsanlagen sowie geordnete Packungen in Stoffaustauschkolonnen (für Destillation, Rektifikation, Absorption, Extraktion, usw.), wo auf die Wirksamkeit der Kontaktkörper (hohe Durchlässigkeit und Vermischung der strömenden Medien, kleines Volumen bei grosser Oberfläche der Kontaktkörper, deren Korrosions- und Wärmebeständigkeit, usw.) besonders hohe Ansprüche gestellt werden.

Das für die erfindungsgemässe Herstellung brauchbare Gewebe besteht zum Beispiel aus kommerziell erhältlichen Silikatglas (wie E- oder C-glas) mit Maschenweiten von mindestens 0,4 × 0,4 mm und mit einem Flächengewicht zwischen 30 bis 80 g/m<sup>2</sup>. Das Gewebe (vorteilhaft aus Glasseide) wird in Bändern erforderlicher Breite gewoben und entschlichtet. Es funktioniert als strukturbildendes Gerüst einerseits und als Flussmittel und Beschleuniger für das Sintern andererseits. Es wird verhältnismässig dünn gewoben, da der Glasanteil für den Sinterprozess nicht 10 Gew.-% überschreiten darf.

Erfindungsgemäss verlaufen die Prozesse der Keramikbildung und der Formbildung gleichzeitig in drei nacheinander folgenden Stufen.

In der ersten Stufe wird die keramische Masse als plastische Umhüllung auf das Gewebe gebracht.

Erfindungsgemäss ist es möglich, das Gewebe mit der rapid schrumpfenden Suspension gleichmässig zu beschichten und dadurch eine siebartige Struktur (mit Löchern in der

Größenordnung von Zehntelmillimetern) zu erhalten. Trotz rapiden Schrumpfens durch das schnelle Trocknen im 150 °C heissen Luftstrom bleibt die Beschichtung verformbar.

Erfindungsgemäss beginnt die Polymerisation der keramikbildenden kolloidalen Polysäure und der Gelpartikel zuerst mit der thermischen Zerstörung des Gleichgewichts der Ionen des Elektrolytes, welche die Polymerisation behindern.

Um dies zu erreichen, ist die erfindungsgemässe Suspension, beispielsweise, folgendermassen zusammengestellt:

Polysiliziumsäureester in wässrig-alkoholischer Lösung wird in Gegenwart von Aluminium- und Zirkoniumsalzen derart hydrolysiert, dass die Salze die Hydrolyse bewirken und gleichzeitig zum Aufbau einer komplexen Polysiliziumaluminiumzirkoniumsäure benützt werden. Diese Polysäure ist im Gegensatz zu den Siliziumsäuren eine starke Säure, die durch hohe Reaktivität und Polymerisationsfähigkeit gekennzeichnet ist. Um die genannte Polysäure aufzubauen, müssen die Aluminium- und Zirkoniumsalze im wässrig-alkoholischen Medium löslich sein und mindestens drei Anionen in abgestufter Stärke enthalten. Diese Salze werden zum Siliziumsäureester in wässrig-alkoholischer Lösung in der durch die Reaktivität bestimmten Reihenfolge und Dosierung zugegeben. Ausser den genannten Salzen können auch andere Verbindungen (auch Nichtsalze) zum Aufbau der Polysäure, zum Erhalten der Stabilität der Suspension und der Plastizität der aus der Suspension stammenden Umhüllung des Gewebes verwendet werden. Die freien Ionen der gelösten Salze und die zugegebenen Säuren sind überdies so zusammengestellt, dass sie die Reaktion der Polysäure mit den zugefügten Gel-Komponenten behindern und die Plastizität des Systems nach Entzug der flüssigen Phase und nach dem Zusammenschrumpfen, bis zum thermischen Zerfall, erhalten.

Die erfindungsgemässe Zusammensetzung und das Verhalten der Suspension werden am folgenden Beispiel näher erläutert.

Es besteht aus einem flüssigen und einem pulverigen Anteil.

Im flüssigen Anteil wurde die kolloidale Polysiliziumaluminiumzirkoniumsäure aus folgenden Reagenzien (in Gew.-%) zusammengestellt:

26 Alkohol (70 Äthanol, 30 Methanol), 55 Wasser, 1,2 Salzsäure, 1,8 Essigsäure, 12 Äthylsilikat (mit 40% SiO<sub>2</sub>), 1,12 Aluminiumnitrat, 0,76 Zirkoniumacetylacetonat, 0,72 Aluminiumchlorid, 0,24 Zirkoniumoxynitrat, 0,03 Zirkoniumchlorid, 0,07 Aluminiumacetylacetonat, 0,36 L<sup>+</sup>-Aluminiumlaktat und 0,4 Aluminiumisopropoxyd. Der pulverige Anteil besteht aus feinen (bis 60 micron) kristallinen und kolloidalen Pulvern (in Gew.-%):

71,5 Zirkoniumsilikat, 3 Zirkoniumoxyd, 6,5 Quarz, 3 Korund, 5 kolloidale Kaolinminerale (Kaolinit, Illit, Montmorillonit), 2,5 Alumogel, 8,5 Silikagel. Das kristalline feuerfeste Pulver wird zuerst mit dem Sol vermischt, um in den ersten zwei Stufen des Prozesses als Träger der Polysäure zu funktionieren. Eine direkte Beteiligung dieses Pulvers am Prozess beginnt beim Sintern. Demgegenüber funktionieren die gelbildenden Pulver (hier Kaolinminerale, Silikagel und Alumogel) zuerst als Behinderer der Polymerisation. Sie bilden mit der Polysäure und mit den im Sol gelösten Ionen gegenseitig einander abstossende Zellen, die bei rapider zentripetaler Verdichtung bis zu praktisch komplettem Flüssigkeitsverlust stabil bleiben. Diese Stabilität bleibt bis zum Anfang des thermischen Zerfalls der freien Anionen in der zweiten Stufe des Prozesses erhalten.

Im betrachteten Beispiel werden 100 Gewichtseinheiten des pulverigen Anteils mit 42 Einheiten des flüssigen Anteils zu einer Suspension gemischt. Das Glasgewebeband mit ei-

ner Maschenweite von 0,7 × 0,7 mm und einem Flächengewicht von 48 g/m<sup>2</sup> wird folgendermassen beschichtet: Mit der Suspension werden 5 hintereinander angeordnete Wannens gefüllt. Nach jeder Wanne wird ein Luftgebläse mit Düsen in 3 Reihen in Abständen von 6 mm installiert. Das Glasgewebeband wird mit einer Geschwindigkeit von 12 m/Min. durch die Wannens mit der Suspension und über die Gebläse mit einem Luftdruck von 8 atü gezogen.

Es wird eine gleichmässige und plastische Beschichtung um die Fäden des Gewebes mit offen gebliebenen Löchern erreicht. Der Anteil an flüchtigen Stoffen (Gewichtsverlust nach 1 Stunde Glühen bei 800 °C) beträgt 5,4% und der Anteil an Glas (vom Gewebe) im fertigen Produkt beträgt 4,86%. Die flüchtigen Stoffe sind hier mehr als -OH-Gruppen und organische Radikale und weniger als flüssige Phase zu betrachten.

Die zweite Stufe des Prozesses – die Formgebung und Versteifung – wird erfindungsgemäss unmittelbar nach der geschilderten ersten Stufe durchgeführt.

Das durch die Wannens mit Suspension und über die Luftgebläse gezogene Band läuft weiter in zwei ineinandergreifende Förderbänder, wird von diesen schräggefaltet und in 7 sec. durch den 800 °C heissen Luftstrom des Tunnels gezogen, wobei es versteift wird.

Danach wird das geformte und hart versteifte Gebilde auf Mass geschnitten und für die dritte Stufe des Prozesses – für das Sintern – vorbereitet.

Der schnelle Verlauf des Prozesses in der zweiten Stufe – beschichtetes Gewebe kann in 5 Sekunden bei Temperaturen gegen 800 °C versteift werden – ist eine Folge des Verlaufs in der ersten Stufe. Die extrem kurze Zeit der versteifenden Polymerisation ist eine Folge des niedrigen Gehaltes an flüchtigen Stoffen, die in der ersten Stufe auf ca. 5% reduziert werden, ohne dass die Umhüllung ihre Plastizität verliert. Die Fähigkeit des erfindungsgemässen Systems, unter intensivem Flüssigkeitsverlust zu schrumpfen, bedeutet, dass eine zellartig geordnete zentripetale Kompaktierung der geladenen Teilchen erfolgen kann, d.h. eine günstige Voraussetzung für beschleunigte Polymerisation sowie für beschleunigtes Sintern nach der thermischen Zerstörung des Gleichgewichtes zwischen den geladenen kolloidalen Teilchen, die als dichte Beschichtung um die Fäden des Gewebes geordnet werden. Die gelbildenden Partikeln (hier Kaolinminerale, Silikagel und Alumogel) kann man auch als Halbprodukte der Polymerisation betrachten. Sie bilden Einheiten, die bei der Polymerisation mit der kolloidalen Polysäure und miteinander schnell reagieren und eine feste Struktur bilden. Diese Komponente bewirkt also eine Beschleunigung der Polymerisation und eine Erhöhung der mechanischen Festigkeit.

Die Polymerisation beginnt bei Temperaturen über 150 °C mit der Entfernung und dem Zerfall der den plastischen Zustand aufrecht haltenden Ionen. Zum Vorteil des Verlaufes in dieser Stufe werden leicht entfernbare und leicht zersetzbare Bestandteile des Elektrolyten gewählt. Die Versteifung verläuft vorteilhaft bei Temperaturen gegen 800 °C in 5 bis 15 Sekunden; bei tieferen Temperaturen ist der Verlauf langsamer und das Produkt mechanisch schwächer. Bei höheren Temperaturen werden die technischen Ansprüche erhöht, jedoch keine wesentliche Verkürzung der Zeit der Versteifung erzielt.

Das geformte und bei 800 °C versteifte netzartige Gebilde ist mechanisch fest und hart, und enthält an flüchtigen Stoffen noch 1,5% (Gewichtsverlust nach 1 Stunde Glühen bei 800 °C). Die Polymerisation wird bei der Versteifung in ausreichendem Masse durchlaufen und das Gebilde ist für die weiter folgenden Behandlungen geeignet. Das gefaltete Gebilde wird geschnitten, zum Kontaktkörper zusammengestellt und gesintert.

In der erfindungsgemässen Anordnung ist der Anfang des Sintern, das bei Temperaturen oberhalb 800 °C verläuft, als kontinuierliche Fortsetzung der Polymerisation zu betrachten. Dies bedeutet einen vollständigen Ablauf der Reaktion zwischen den polymerisierenden Komponenten (hier im  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ -System) in wesentlich kürzerer Zeit und bei tieferen Temperaturen als es bei Reaktionen zwischen denselben Komponenten der Fall wäre, die im Sinne der Erfindung vor dem Sintern nicht polymerisiert sind. Das Endprodukt ist danach durch erhöhte mechanische Festigkeit gekennzeichnet. Es ist deshalb erlaubt, zum pulverigen Ausgangsanteil solche Komponenten hinzuzufügen, die beim Sintern keine konstruktive Wirkung haben (wie z. B. Silizide, Karbide, Boride, Metalle, Metalloxide) aber dem fertigen Produkt vorteilhafte Eigenschaften (wie z. B. Benetzbarkeit, katalytische Aktivität, Porosität, mechanische und thermische Beständigkeit) verleihen.

Im betrachteten Beispiel wird das schräggefaltete und versteifte Band geschnitten, zum Kontaktkörper mit 480 mm Durchmesser und 600 mm Höhe zusammengesetzt und 45 Minuten bei 1360 °C gesintert.

Die Erfindung ist nicht auf das geschilderte Ausführungsbeispiel beschränkt, sondern lässt sich im Sinne des ihr zugrunde liegenden Leitgedankens abwandeln.

So kann das strukturbildende Gewebe aus feuerfesten Oxyden oder Mineralien (wie Quarz, Korund, Böhmit, Asbest, usw.) oder aus brennbaren Fasern (aus Baumwolle, Kunstfasern, usw.) bestehen. Statt Glasfasern kann Glas-

mehl oder ein Flussmittel für das Sintern (wie Feldspat, Erdalkaliverbindungen, usw.) eingesetzt werden. Das Sintern kann auch ohne Glas und Flussmittel durchgeführt werden.

Weiterhin kann die kolloidale Polysäure aus Gruppen von oxydischen Verbindungen von Germanium, Vanadin, Bor, Titan, Wolfram, Molybdän und Phosphor bestehen.

Bei der Beschichtung kann das Gewebe durch Suspensionen mit unterschiedlicher Zusammensetzung und Verdünnung gezogen werden. So kann zum Beispiel die letzte (oder auch innere) aus wässrigen Suspensionen oder durch Sprühen eingetragene Beschichtung keine erfindungsgemäss polymerisierende Wirkung aufweisen, aber von den polymerisierenden Beschichtungen bis zur Versteifung mitgetragen werden; beim Sintern wird sie dann mit dem Grundmaterial fest verbunden und verleiht dem Kontaktkörper spezifische Eigenschaften wie katalytische Aktivität, Oberflächenspannung, mechanische, thermische und chemische Beständigkeit, usw.

Die äusseren Beschichtungen können mit porenbildenden Partikeln (wie Graphit, zersetzbare Stoffe) versehen werden. Auf dieser Weise kann eine hohe äussere Porosität mit kompakter und mechanisch festem Inneren kombiniert werden.

Das erfindungsgemässe Verfahren zum zentripetalen Aufbringen der Beschichtungen mit differenzierter Zusammensetzung auf die Fäden des Gewebes bedeutet eine Möglichkeit zur Herstellung von Kontaktkörpern aus siebartiger Keramik mit besten Eigenschaften.