



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑪ CH 651 481 A5

⑤① Int. Cl.⁴: B 05 D 7/22
B 01 J 37/02

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

⑫ PATENTSCHRIFT A5

<p>⑳① Gesuchsnummer: 5977/81</p> <p>⑳② Anmeldungsdatum: 16.09.1981</p> <p>⑳③ Priorität(en): 17.09.1980 DE 3034957</p> <p>⑳④ Patent erteilt: 30.09.1985</p> <p>⑳⑤ Patentschrift veröffentlicht: 30.09.1985</p>	<p>⑳⑦ Inhaber: Degussa Aktiengesellschaft, Frankfurt a.M. (DE)</p> <p>⑳⑦② Erfinder: Voigt, Carl, Dr., Rodenbach 2 (DE) Kleinschmit, Peter, Dr., Hanau 9 (DE) Manner, Reinhard, Dr., Maintal 1 (DE)</p> <p>⑳⑦④ Vertreter: Bovard AG, Bern 25</p>
---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

⑳④ Verfahren und Vorrichtung zum Innenbeschichten von Kontaktrohren.

⑳⑦ Die bisher durchgeführte Innenbeschichtung von Kontaktrohren erforderte nicht nur sehr viel Handarbeit und war sehr zeitraubend, sondern sie war auch in bezug auf Haftung der Kontaktflüssigkeit an der Oberfläche und Homogenität der Katalysatorschicht unbefriedigend.

Durch gleichzeitige Einwirkung von Hitze auf die Flüssigkeitsgrenzfläche in den Rohren während des Absenkens des Flüssigkeitsspiegels sowie durch eine hierfür besonders geeignete Vorrichtung die nach dem Prinzip der kommunizierenden Röhren arbeitet, wurde die Möglichkeit zu einer guten Haftung an der Oberfläche wie für die Ausbildung einer homogenen Schicht geschaffen, und zwar mit sehr geringem Arbeitsaufwand.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zum Innenbeschichten von Kontaktrohren mit einem oder mehreren Katalysator(en), dadurch gekennzeichnet, dass man mindestens ein praktisch senkrecht stehendes Rohr mit der aufzubringenden Substanz in fließfähiger Form füllt, dann das Flüssigkeitsniveau im Kontaktrohr absenkt und gleichzeitig Hitze auf die Flüssigkeitsgrenzfläche im Rohr einwirken lässt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die Hitzeeinwirkung durch einen, mit einem Niveaugefäss, das die fließfähige Substanz enthält, in bezug auf Auf- und Abwärtsbewegung gekoppelten Ofen vornimmt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass man die aufzubringende Substanz in Form einer Lösung, Suspension oder Dispersion einsetzt.

4. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man die Füllung des Kontaktrohrs mit der aufzubringenden Substanz nach dem Prinzip der kommunizierenden Röhren vornimmt.

5. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man die durch Verdampfung entstandenen Abgase abzieht, und gegebenenfalls das so innenbeschichtete Rohr durch Oxydation, Reduktion oder Formierung weiter behandelt.

6. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man gleichzeitig mehrere Rohre behandelt.

7. Vorrichtung zur Ausführung des Verfahrens nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch ein Gestell (1), das aus zwei senkrechten Laufschienen bzw. Laufrohren (17), die zueinander parallel angeordnet und durch zwei Querstreben (18) im unteren und oberen Teil des Gestells (1) miteinander verbunden sind, gebildet ist, und an dem das bzw. die zu beschichtende (n) Kontaktrohr (e) (2) lösbar befestigt werden kann bzw. können, einen Ofen (10), der auf den Schienen (17) auf- und abgeleitet mit Hilfe der Gleitrohre (16) angeordnet ist und der im Betrieb das bzw. die Kontaktrohr (e) (2) umschliesst, mindestens ein Niveaugefäss (4) für die aufzubringende Substanz, das mit dem Ofen (10) direkt oder über mindestens ein Gleitrohr (16) gekoppelt und im Betrieb mit dem bzw. den Kontaktrohr(en) (2) in Form von kommunizierenden Röhren verbunden werden kann, eine Absaugeinrichtung in Form eines Mitnehmergestells (6), die sich ebenfalls gleitend auf den Schienen bzw. Rohren (17) bewegt und oberhalb des Ofens (10) angeordnet ist und an deren oberem Ende pro Kontaktrohr (2) je ein im Betrieb in jedes Kontaktrohr (2) ansenkbar eintauchendes Innenrohr (7) gehalten ist.

8. Vorrichtung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Absaugeinrichtung in Form eines Mitnehmergestells (6) ausgebildet ist, und dass die Vorrichtung ausserdem eine Abgasleitung (7a) in die gegebenenfalls eine Abscheidevorrichtung (8) zwischengeschaltet ist, aufweist.

Unter den verschiedenen Verfahren zur Herstellung von Katalysatoren spielt die Imprägnierung poröser Körper mit der katalytischen Substanz eine wichtige Rolle.

Diese Substanz liegt oft in Form von Lösungen oder Suspensionen, aber auch in geschmolzener Form vor, die dann auf die porösen Träger aufgebracht wird.

Als poröse Träger werden neben natürlichen Stoffen, wie Bimsstein, Kieselgur, Asbest, Kaolin, Magnesia, jetzt vor allem synthetische Materialien, wie z. B. Aktivkohle, Silicagel,

Silikate, Zeolithe, verschiedene Metall- und Metalloiddioxide und auch Carbide und Nitride, benutzt.

Solche Verfahren lassen sich aber nicht mehr durchführen, wenn der Kontaktträger in Form von Rohren vorliegt, die innen beschichtet werden sollen. So wird z. B. beim sogenannten BMA-Verfahren zur Herstellung von Blausäure der Kontakt auf die nach der in der DE-PS 919 768 beschriebenen Methode angefertigt.

Trotz der guten Verteilung der Katalysatorflüssigkeit durch Schwenken und Drehen des Kontaktrohrs – siehe Beispiel in der genannten Patentschrift – bereitete die Herstellung einer homogenen Innenschicht stets grosse Schwierigkeiten, da die Oberfläche der porösen Körper naturgemäss nicht so gleichmässig ist, dass keine Kavernen und Erhebungen auftreten und somit die Haftung des Katalysators am Kontakt beeinträchtigt wird. Durch diese Unebenheiten war die Verteilung des Katalysators und damit seine Wirkung innerhalb des Rohres unterschiedlich, ganz abgesehen davon, dass die Beschichtung an sich sehr arbeitsaufwendig und zeitraubend war.

Es ist Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren zur Innenbeschichtung von Kontaktrohren mit einem oder mehreren Katalysatoren zu schaffen, das möglichst wenig Handarbeit erfordert und die oben beschriebenen Probleme in einfacher Weise löst.

Diese Aufgabe wird durch das erfindungsgemässe, im Patentanspruch 1 definierte Verfahren gelöst.

Gegebenenfalls kann man die durch Verdampfung entstandenen Abgase abziehen, und gegebenenfalls die so innenbeschichteten Rohre durch Oxydation, Reduktion oder Formierung weiter behandeln.

Nach dem erfindungsgemässen Verfahren können gleichzeitig mehrere Rohre behandelt werden. Die Methode der Befüllung der Rohre mit der aufzubringenden Substanz, die in fließfähiger Form vorliegt, bzw. das Absenken des Flüssigkeitsniveaus in den Rohren ist an sich beliebig.

Besonders einfach lassen sich die Vorgänge nach dem Prinzip von kommunizierenden Röhren durchführen, bei dem mindestens ein Gefäss, das die aufzubringende Substanz enthält, von unten mit den Rohren verbunden ist.

Wie schon ausgeführt, ist es wesentlich, dass im Augenblick der Absenkung des Flüssigkeitsniveaus in dem oder den Rohren Hitze auf die Flüssigkeitsgrenzfläche einwirkt.

Obwohl die Art der Hitzeeinwirkung auf die Flüssigkeitsgrenzflächen in den Rohren beliebig ist, z. B. durch Strahlung oder Konvektion, so hat sich doch als besonders geeignet eine Anordnung erwiesen, in der sich das oder die Rohre in einem vertikal beweglichen Ofen befinden und Niveaubsenkung und Ofenbewegung parallel einhergehen.

Wenn das Niveaugefäss nun in irgendeiner Form direkt mit dem Ofen gekoppelt ist und seiner Bewegung folgt, so ist es besonders einfach, das Flüssigkeitsniveau während des Beschichtungsvorganges in einer vom Ofen aus gesehenen konstanten Füllhöhe zu halten und damit in gut definierbarer Weise Hitze auf die Flüssigkeitsgrenzfläche einwirken zu lassen.

Zur Ausführung dieser besonders bevorzugten Verfahrensform wird weiter erfindungsgemäss die im Patentanspruch 7 definierte Vorrichtung vorgeschlagen. Gegebenenfalls weist die Vorrichtung eine Abgasleitung 7a auf, in die gegebenenfalls eine Abscheidevorrichtung 8 zwischengeschaltet ist. Bevorzugt liegt die Absaugeinrichtung in Form eines Mitnehmergestells 6 vor.

Für die senkrecht angeordneten Rohre 2 können die unterschiedlichsten Materialien verwendet werden, wie z. B. Metalle, Metalloiddioxide, Carbide, Nitride, natürliche oder künstliche Mineralien.

Rohre 2 können ferner in unterschiedlichen Längen sowie Innen- und Aussendurchmessern vorliegen und eine glatte Innen- und Aussenoberfläche haben oder strukturiert sein, vergleiche auch Achema-Jahrbuch 1979.

Die oben beschriebene, bevorzugte Absaugeeinrichtung kann z. B. dann entfallen, wenn als Lösungsmittel für den Katalysator leichtflüchtige Komponenten benutzt werden wie z. B. niedrigsiedende organische Lösungsmittel, wie kurzkettige aliphatische Alkohole, Äther, Halogenkohlenwasserstoffe usw.

Bei Verwendung dieser Lösungsmittel können die Gase direkt über Leitung 7a entsorgt werden, z. B. mit Hilfe eines angelegten Vakuums.

In solchen Fällen, bei denen auf eine Lösungsmittelrückgewinnung verzichtet werden kann und nur Abgase entstehen, die die Umwelt nicht schädigen, kann die Abscheidervorrichtung 8 entfallen.

Als Heizofen 10 können sämtliche handelsüblichen Öfen verwendet werden, mit denen eine gut definierbare Temperatur einstellbar ist und die sich genügend rasch aufheizen und abkühlen lassen, wie z. B. die thermischen Röhrenöfen oder Mikrowellenöfen.

Das bei der bevorzugten Ausführungsform für die Absaugevorrichtung verwendete Innenrohr 7 am Mitnehmergestell 6 besteht aus einem gegenüber den eingesetzten und entstehenden Stoffen inertem Material wie z. B. Edelstahl, Keramik oder Glas.

Die Abscheidervorrichtung 8 besteht im einfachsten Fall z. B. aus einem üblichen Kühler mit Vorlage. Aber auch alle anderen bekannten Abscheidervorrichtungen können verwendet werden.

Das erfindungsgemässe Verfahren wird in seiner bevorzugten Form mit der erfindungsgemässen Vorrichtung wie folgt durchgeführt, siehe Zeichnung, d. h. mit einem Mitnehmergestell 6, einem Innenrohr 7 und der Abscheidervorrichtung 8:

Zunächst wird der Ofen 10 bis zum oberen Ende des bzw. der Rohre 2 gefahren und auf die gewünschte Temperatur aufgeheizt.

Nach Füllung des Niveaugefässes 4 mit der auf die Innenseite des bzw. der Rohre aufzubringenden Substanz in fließfähiger Form, die als Lösung, Dispersion oder Suspension vorliegt, und Öffnen der Absperrvorrichtung, z. B. der Hähne 5a und 5b, fliesst über die Leitung 4a die Flüssigkeit so lange in das Innere des bzw. der Rohre 2, bis zum Niveaueausgleich.

Nach Ausgleich des Flüssigkeitsniveaus wird der Ofen 10 mit einer bestimmten Geschwindigkeit, die von der Art des Rohres, der Viskosität der aufzubringenden Flüssigkeit und deren Temperatur abhängt, abwärts bewegt, bis er bevorzugt die untere Rohralterung 3b erreicht hat.

(Selbstverständlich kann die Abwärtsbewegung auch schon vor Erreichen der Halterung 3b zum Stillstand kommen.)

Mit der Abwärtsbewegung des Ofens 10 fällt der Flüssigkeitsspiegel im Rohr 2, und gleichzeitig wird an der Innenwand des Rohres durch Verdampfen des Lösungsmittels der Kontakt abgeschieden.

Die Temperatur des Ofens 10 muss je nach Art des Lösungsmittels, der gewünschten Schichtdicke und der Ofengeschwindigkeit so eingestellt werden, dass genügend Lösungsmittel verdampfen kann, d. h., dass die gelöste oder als Suspension bzw. Dispersion vorhandene Substanz auf der Innenwand fest abgeschieden wird. Jedoch soll ein Sieden der Flüssigkeit, um eine möglichst homogene Schicht zu erhalten, vermieden werden.

Die Dicke der angetrockneten Kontaktschicht ist ausser von der in Ofen 10 und damit der in dem oder den Rohren 2 herrschenden Temperatur noch von der Sinkgeschwindigkeit

des Ofens 10, der Höhe des Flüssigkeitsspiegels innerhalb der Rohre 2 in dem Ofen 10, die über das Niveaugefäss 4 einstellbar ist und der Art und Konzentration der angewendeten Flüssigkeit abhängig.

Im allgemeinen gilt, dass, je höher die Temperatur in Rohr 2 und je geringer die Sinkgeschwindigkeit des Ofens 10 ist, desto stärker die Schichtdicke des angetrockneten Kontaktes bei gegebener Art und Dichte der Flüssigkeit ausgebildet wird.

Durch Verdünnen der Flüssigkeit mit Lösungs- oder Suspensionsmittel lassen sich im allgemeinen dünnere Kontaktschichten bei gegebener Temperatur in Kontaktrohr 2 und bei gegebener Sinkgeschwindigkeit des Ofens 10 erzielen.

Der Einfluss der angegebenen Parameter auf die gewünschte Schichtdicke muss jeweils in Vorversuchen ermittelt werden.

Die während des Aufbringens der Substanz verdampfende Flüssigkeit wird von dem Innenrohr 7, das zwar in das Rohr 2, aber nicht in die Flüssigkeit eintaucht, abgesaugt und über Leitung 7a der Abscheidervorrichtung 8 zugeführt.

Die über dem Kondensat in der Abscheidervorrichtung 8 verbleibende Phase wird über den Dreiweghahn 14 entweder über Leitung 9a mit Hilfe von Vakuum abgeführt und nach üblichen Aufarbeitungsmethoden wieder verwendet oder aber direkt über die Abgasleitung 9b entsorgt.

Das Kondensat aus der Abscheidervorrichtung 8 kann in einen Lösungsmittel-Sammelbehälter zurückgebracht und wieder verwendet werden (nicht gezeigt).

Nachdem der Ofen 10 seine Abwärtsbewegung beendet hat und die Flüssigkeit über die Hähne 5a und 5b in das Niveaugefäss zurückgeflossen ist oder über Hahn 5a abgelassen wurde, wird Hahn 5b geschlossen.

Der eigentliche Antrockenvorgang für die Innenbeschichtung des oder der Kontaktrohre 2 ist damit beendet.

In vielen Fällen der Katalysatorpräparation schliesst sich nun nach Aufbringen der Substanz eine weitere Behandlungsmethode wie Reduzierung, Oxydierung, Formierung an, durch die der Katalysator erst die gewünschte Form erhält.

Diese Weiterbehandlung der angetrockneten Substanz wird bevorzugt in der erfindungsgemässen Vorrichtung durchgeführt, obwohl sie auch getrennt von ihr vorgenommen werden kann. Für eine direkte Weiterbehandlung der angetrockneten Substanz wird das bzw. werden die Rohr(e) 2 über Leitung 15 und Hahn 5b mit dem betreffenden Gas, z. B. mit H_2 oder mit O_2 , beaufschlagt und die Behandlungstemperatur mit Hilfe des auf- und abwärts bewegten Ofens 10 eingestellt.

Das Innenrohr 7 braucht bei dieser Arbeitsphase in den meisten Fällen nicht mit bewegt zu werden. Das Mitnehmergestell 6 wird daher an den oberen Punkt 13 geschoben und mit Hilfe von z. B. den Arretierschrauben 11 befestigt.

Entstehen bei dem Antrockenvorgang brennbare, explosive oder toxische Gase, so wird das Innenrohr 7 – nach Beendigung des Antrockenvorganges – gegenüber dem Rohr 2 fest verschlossen, z. B. durch die Stopfbüchse 3a, und die Gase über die Leitung 7a entsorgt.

Der Antrockenvorgang mit anschliessender Behandlung des Katalysators auf der Innenseite des Kontaktrohres kann nunmehr – falls erforderlich – ein oder mehrmals wiederholt werden.

(Ziffer 12 bedeutet den Getriebemotor bzw. seine Welle).

Die erfindungsgemässe Vorrichtung ist für alle in Frage kommenden Innenbeschichtungen von Rohren geeignet.

Durch Ihre Anwendung wird z. B. die Innenbeschichtung von Kontaktrohren mit einer Schicht aus Nickel oder Nickel-/Aluminiumoxyd zur katalytischen Herstellung von Schutzgas aus Ammoniak sehr erleichtert.

Besonders geeignet ist das erfindungsgemässe Verfahren sowie die erfindungsgemässe Vorrichtung zur Herstellung von Kontaktrohren für die Synthese von Blausäure nach dem sogenannten BMA-Verfahren (Blausäure-Methan-Ammoniak-Verfahren), sowie für alle Verfahren, die besonders günstig in Rohr- oder Rohrbündelapparaten (Röhrenreaktor) durchgeführt werden, siehe Ullmann, Enzyklopädie der technischen Chemie, Band 3, 4. Auflage, 1973, Seite 474 ff.

Speziell für die obengenannte Herstellung von Blausäure ergaben sich grosse technische Erleichterungen.

Der technische Fortschritt bei Verwendung des erfindungsgemässen Verfahrens bzw. der Vorrichtung liegt einmal – wie schon oben ausgeführt – in der technischen Vereinfachung für die Herstellung innenbeschichteter Rohre, da sehr homogene und daher gut haftende Schichten entstehen.

Die mit dem erfindungsgemässen Verfahren erzielbaren Schichten sind deshalb so homogen, da ihre Schichtdicke direkt von der Sinkgeschwindigkeit des Ofens, von seiner Temperatur und der Niveauhöhe der Flüssigkeit in dem oder den im Ofen befindlichen Rohren bestimmt wird.

Ferner ergeben sich mit dem erfindungsgemässen Verfahren bisher nicht gekannte Möglichkeiten der Innenbeschichtung an sich wie z. B. Beschichtungsprofile, die man durch veränderte Ofentemperatur und Sinkgeschwindigkeit des Ofens erhält, wie z. B. die Herstellung von Kontaktrohren, die in der Hauptreaktionszone eines Reaktors die Hauptmenge an Katalysator tragen, wodurch bei der Reaktion einer höheren thermischen und mechanischen Belastung entgegengewirkt wird, siehe hierzu auch Beispiel 3.

Ausserdem können Kontaktrohre beschichtet werden, die an beliebigen Stellen katalysatorfreie Zonen haben, d. h., die Katalysatorschicht befindet sich nur da, wo sie unbedingt notwendig ist.

Auch die Beschichtung innenstrukturierter Kontaktrohre, die das Strömungsbild bei der Katalyse günstig beeinflussen, z. B. durch Belegung von Innenrippenrohren mit Katalysator, ist möglich.

Schliesslich sind Rohre mit unterschiedlichen Kontakten in bestimmten Rohrbereichen – Mehrzonenkatalyse – herstellbar, siehe Beispiel 4.

Die Herstellung von sogenannten Multi-Element-Katalysatoren kann sowohl durch Mehrfachbeschichtungen mit unterschiedlichen Kontaktlösungen wie auch durch ein- oder mehrmaliges Beschichten mit einem Kontaktgemisch erfolgen.

Da die Flüssigkeit in warmem Zustand auf die Innenflächen der Rohre aufgebracht wird, kann der Porenverschluss durch Gaspartikel vermieden werden.

Schliesslich lassen sich die Antrocken- und Nachbehandlungsdauer sehr verkürzen, und ausserdem ist eine automatisierte Innenbeschichtung mit der erfindungsgemässen Vorrichtung ohne weiteres möglich.

Beispiel 1

Ein Al_2O_3 -Rohr von 210 cm Länge und einem Innendurchmesser von ca. 15 mm wird mit Hilfe des Niveaugefässes von unten mit einer Platinlösung so gefüllt, dass der Flüssigkeitsspiegel ca. 10 cm oberhalb der Ofenunterkante steht und mit dem oberen Rohrende abschliesst. Der Ofen wird auf 250 °C gebracht und mit einer Geschwindigkeit von ca. 8 cm/min abgesenkt.

Nach etwa 25 min ist der Antrockenvorgang beendet und die an der Wand angetrocknete Platinverbindung wird entweder direkt am Gestell oder in einem separaten Ofen im Wasserstoffstrom bei 600–1000 °C reduziert. Ausgehend von einer salzsauren Hexachloroplatinat-Lösung in einer Konzentration von ca. 75 g Pt/l wird bei einem einmaligen Antrockenvorgang ca. 0,5 g Platin in äusserst homogener Schicht aufgebracht. Nach dem Reduktionsschritt kann der Antrockenvorgang wiederholt werden.

Beispiel 2

Analog Beispiel 1, jedoch anstelle der Platinlösung wird eine Lösung von Ammoniumheptamolybdat $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Konzentration 0,122 g Mo/cm³) verwendet.

Nach Beendigung des Antrockenvorgangs wird das Rohr im Luftstrom bei 500 °C 4 Stunden lang geglüht. Bei einem Antrockenschritt werden ca. 1,8 g der Molybdänverbindung homogen aufgetragen.

Beispiel 3

Zur Erzeugung eines Beschichtungsprofils wird analog Beispiel 1 verfahren, jedoch nicht gleichmässig abgesenkt, sondern mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten, beginnend oben mit 8 cm/min, die dann alle 20 cm um ca. 2 cm/min gesteigert wurde. Rein optisch zeigt sich ein gleichbleibender Metallspiegel, jedoch wurde analytisch eine unterschiedliche Belegung zwischen 1,2 mg Pt und 5,2 mg/Pt pro Flächeneinheit ermittelt.

Beispiel 4

Zur Herstellung eines Kontaktrohres mit einem Zweizonenkontakt, wird zunächst das obere Drittel des Rohres mit der Katalysatorlösung I beschichtet, in dem man den Ofen von oben nur bis zur gewünschten Kontaktgrenze nach unten führt. Anschliessend wird die Katalysatorlösung I abgelassen und mit der Katalysatorlösung II der restliche Rohrabschnitt, d. h. von Kontaktgrenze bis unteres Rohrende, beschichtet.

Im angegebenen Beispiel bestand die Katalysatorlösung I aus einer Iridium/Platin-Lösung (4 Mol Pt, 1 Mol Ir), und die Katalysatorlösung II aus reinen Platinkationen.

Die Lösungen wurden hergestellt, ausgehend von Hexachloroiridiumsäure-6-hydrat (38,5% Ir) und Hexachloroplatinat. (vergleiche Beispiel 1).

55

60

65

