

Katalytisch aktive Heizelemente, ihre Herstellung und Verwendung

Die Erfindung betrifft katalytisch aktive Heizelemente, ihre Herstellung und Verwendung in der Blausäureherstellung.

5

Blausäure (HCN), das einfachste Nitril, ist ein wichtiger Synthesebaustein in der organischen Chemie. Traditionell wird sie in der Metallgewinnung und -verarbeitung verwendet. Die Herstellung von Blausäure erfolgt im industriellen Maßstab meist nach dem Andrussow-Verfahren oder dem BMA-Verfahren.

10

Eine Einführung in die Technologie der Blausäureherstellung bieten:

Gail, E., Gos, S., Kulzer, R., Lorösch, J., Rubo, A., Sauer, M., Kellens, R., Reddy, J., Steier, N. and Hasenpusch, W. (2011). Cyano Compounds, Inorganic. In Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, (Ed.). https://doi.org/10.1002/14356007.a08_159.pub3

15

Beim BMA-Verfahren (BMA := Blausäure aus Methan und Ammoniak) wird Blausäure aus Methan (CH_4) und Ammoniak (NH_3) in einer stark endothermen Reaktion hergestellt, die mit $1000^\circ\text{--}1300^\circ\text{C}$ vergleichsweise hohe Reaktionstemperaturen benötigt. Im Gegensatz zu dem Andrussow-Verfahren wird das BMA-Verfahren in Abwesenheit von Sauerstoff durchgeführt.

20

Durch die Verbrennung von Heizgas wird die im BMA-Verfahren benötigte Energie in einem separaten Brennraum bereitgestellt. Dabei kann aufgrund der notwendigen Mindesttemperaturen für die Blausäurereaktion nur ein Teil der eingesetzten Heizenergie für die Reaktion selbst genutzt werden. Der notwendige Einsatz fossiler Energieträger zur Bereitstellung der Reaktionsenthalpie in Verbindung mit der geringen energetischen Ausbeute für die Blausäure bedingen eine signifikante Erzeugung von CO_2 .

25

Als eine alternative Energiequelle kann HCN mit elektrischer Energie statt mit fossilen Brennstoffen produziert werden. Bei Einsatz von Elektrizität aus regenerativ erzeugten Quellen ist das Verfahren potentiell weitestgehend CO_2 -neutral. Darüber hinaus weist ein strombeheiztes BMA-Verfahren weitere Vorteile gegenüber einem mit Fossil-Brennstoff beheiztem BMA-Verfahren auf, wie z. B.: im Bereich der Betriebskosten:

30

- Durch Vermeidung des zwangsweisen Energieverlustes auf der Brenngasseite aufgrund der hohen notwendigen Mindestreaktionstemperatur ist ein besserer energetischer Wirkungsgrad zu erwarten.

35

- Da keine Feuerfestmaterialien zur Ausmauerung des Reaktors eingesetzt werden müssen, werden schnellere An- und Abfahrzyklen erreicht.
- Eine homogenere Temperaturfahrweise erlaubt höhere Ausbeuten, wodurch sich die spezifischen Einsatzmengen an Methan und Ammoniak zur Blausäureherstellung verringern. Es ist nämlich bekannt, dass bei homogener Temperaturverteilung deutlich höhere Ausbeuten bei gleichzeitig geringerer Nebenproduktbildung erzielt werden können.

Auch im Bereich der Investitionskosten sind Vorteile auf Seiten einer elektrisch beheizten BMA-Anlage gegenüber einer thermisch beheizten Anlage zu sehen:

- die Abwesenheit von Brenngas- und Rauchgasräumen erlaubt eine kompaktere Bauweise und höhere Raumzeitausbeuten,
- ebenso sind günstige modulare Verschaltungen möglich.

Schließlich ist ein elektrisches betriebenes BMA Verfahren nachhaltiger:

- Das anfallende, wasserstoff-haltige Restgas kann ggf. in nachgeschalteten Prozessen Erdgas als Heizgas substituieren und hier eine zusätzliche CO₂ Minderung erreichen.
- Der Wasserstoff im anfallenden Restgas hat einen erheblich niedrigen CO₂-Rucksack als Wasserstoff, der aus fossilen Kohlenwasserstoffen im Steam Reformer erzeugt wird und kann, nach eventuell notwendiger Aufreinigung, als Rohstoff für weitere chemische Reaktionen eingesetzt werden.

Aus all diesen Gründen besteht ein Interesse daran, ein mit elektrischer Energie betriebenes BMA Verfahren zu entwickeln, mit welchem im industriellen Maßstab Blausäure produziert werden kann.

Zur Herstellung von HCN in elektrisch beheizten Reaktoren sind verschiedene Konzepte bekannt:

Zum einen wird für die Blausäureherstellung die Anwendung von elektrisch beheizten Festbettreaktoren beschrieben, wobei die Aufheizung der Katalysatorschüttung durch Induktion erfolgen kann; vgl. WO 2017186437 A1.

Zum anderen werden strukturierte Katalysatorkörper, sogenannten Monolithe, aus elektrisch leitfähigem Material eingesetzt, wie dies in DE 10317197 A1, WO 2019228798 A1 oder WO 2021/063799 A1 beschrieben ist. In den genannten Veröffentlichungen werden die Edukte durch die mit Katalysator beschichteten Kanäle einer elektrisch beheizten Struktur geleitet.

In ähnlicher Weise beschreibt WO 2022017900 A1 mittels additiver Fertigung hergestellte, katalytisch aktive Heizelemente, die in verschiedenen endothermen Reaktionen eingesetzt werden sollen, so auch in der Blausäure. Die Heizelemente umfassen einen metallischen, elektrisch leitfähigen Kern, der mit einer keramischen Beschichtung versehen ist. Auf die keramische Beschichtung ist wiederum eine katalytisch aktive Schicht aufgebracht. Die katalytisch aktive Schicht enthält im Kontext des Andruschow-Verfahrens Pt, Co oder SnCo. Angaben zur Zusammensetzung der keramischen Schicht fehlen indes in Bezug auf die Blausäureherstellung. Im Kontext der Dampfreformierung werden keramische Schichten aus Al_2O_3 , ZrO_2 , MgAl_2O_4 , CaAl_2O_4 , genannt, auf welche katalytisch aktives Material aus Ni, Ru, Rh, Ir aufgetragen wird.

10

Prinzipieller Nachteil der additiv gefertigten Heizelemente ist, dass die Werkstoffwahl für die metallischen Kerne begrenzt ist.

15

Die Nutzung von katalytischen Heizstäben für die Herstellung von Blausäure über die BMA-Reaktion wird in NL 121661 und WO 9615983 A1 beschrieben: hier sind Graphit- bzw. Siliciumcarbid-Rohre als stromleitende Elemente verwendet, auf deren inneren Oberflächen Platin als Katalysator aufgetragen ist.

20

Ein Siliciumcarbid-Rohr mit direkt aufgetragenem Platin-Katalysator ist keine günstige Kombination für die BMA-Reaktion. Es ist nämlich bekannt, dass sich bei für das BMA Verfahren relevanten Temperaturbereichen ein Eutektikum zwischen Siliciumcarbid und Platin ausbildet:

L.L. Xu, J. Wang, H.S. Liu, Z.P. Jin: Thermodynamic assessment of the Pt–Si binary system. Calphad, Volume 32, Issue 1, 2008, Pages 101-105.

25

<https://doi.org/10.1016/j.calphad.2007.07.010>

30

Dies hat zur Folge, dass das Platin mit dem Silicium eine Legierung eingeht und die katalytische Beschichtung bei den im BMA Verfahren erforderlichen hohen Reaktionstemperaturen die Haftung verliert. Die Katalyse wird verschlechtert.

35

Auch in US 20170106360 A1 werden katalytische Heizstäbe verwendet, wobei hier die Heizstäbe selbst aus katalytischem Material bestehen oder die Heizstäbe mit Katalysator beschichtet sind oder zuerst eine Trennschicht, ein sogenannter ‚Washcoat‘, aufgetragen wird und dann der Katalysator als weitere Schicht aufgetragen werden. Im Fall von Stäben aus Siliciumcarbid (SiC) mit direkt aufgetragenem Platin (Pt) als Katalysator für BMA-Reaktion kann sich ebenfalls Eutektikum zwischen SiC und Pt ausbilden. Daher ist im Falle der Kombination von Platin-haltigen Katalysatoren und Heizstäben aus Siliciumcarbid für das BMA-Verfahren eine Trennschicht zwischen dem Heizstab und dem Katalysator zwingend notwendig. US 20170106360 A1 beschreibt auch eine solche Konstruktion mit Trennschicht (‚Washcoat‘) aus dem Material Al_2O_3 . Es ist jedoch bekannt, dass der thermische Ausdehnungskoeffizient von Al_2O_3 ($\sim 8 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ bei 600°C) deutlich größer ist als

40

derjenige von Siliciumcarbid ($\sim 5 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ bei 600°C). Daher ist zu erwarten, dass die Trennschicht mit Al_2O_3 bei erhöhter Temperatur und /oder Temperaturwechseln von dem Siliciumcarbid abplatzt.

Insgesamt überzeugen die bisher bekannten katalytisch aktiven Heizelemente nicht.

Es ist daher die Aufgabe der Erfindung, thermisch stabile und katalytisch aktive Heizelemente bereitzustellen, mit denen ein BMA-Verfahren gleichzeitig elektrisch beheizt und chemisch katalysiert werden können. Insbesondere sollen die Heizelemente im industriellen Dauerbetrieb thermisch und mechanisch stabil sein und ihre katalytische Aktivität beibehalten. Aus der US 2017/314441 A1 und der EP 1 945 345 B1 sind vergleichbare katalytische Heizstäbe bekannt.

10 Gelöst wird diese Aufgabe durch ein Heizelement, welches die folgenden Merkmale aufweist:

- a) einen ersten elektrischen Anschluss;
- b) einen zweiten elektrischen Anschluss;
- c) einen massiven oder hohlen Kern enthaltend Siliciumcarbid, wobei der Kern den
15 ersten Anschluss zumindest mit dem zweiten Anschluss elektrisch leitend verbindet;
- d) eine auf den Kern aufgebrachte Schutzbeschichtung, welche Aluminiumnitrid enthält;
- e) ein auf die Schutzbeschichtung aufgebrachtes Katalysatorsystem, wobei das
20 Katalysatorsystem Platin enthält.

Ein solches Heizelement ist ein erster Gegenstand der Erfindung.

Das erfindungsgemäße Heizelement hat einen Schichtaufbau A, B, C aus (A) Siliciumcarbid, (B) Aluminiumnitrid und (C) platinhaltiger Katalysator. Das Siliciumcarbid dient als elektrischer Heizwiderstand. Zwischen Katalysatorschicht und Siliciumcarbid ist Aluminiumnitrid als Schutzschicht angeordnet. Sie verhindert, dass Platin und Siliciumcarbid im laufenden Betrieb legieren. Da Aluminiumnitrid einen ähnlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten wie Siliciumcarbid aufweist ($\sim 5 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ bei 600°C), sind durch unterschiedliche Wärmeausdehnung bedingte Spannungen in dem Schichtaufbau vernachlässigbar. Aluminiumnitrid (AlN) verhält sich in der Blausäurereaktion chemisch neutral und beeinträchtigt daher die Reaktion nicht.

Vorzugsweise ist die Katalysatorbeschichtung ausschließlich auf die Schutzbeschichtung aufgetragen. Dadurch wird die Ausbildung eines Eutektikums zwischen SiC und Pt verhindert.

35 Die Schutzbeschichtung und die Katalysatorbeschichtung werden – verglichen mit dem Kern – optimalerweise sehr dünn ausgeführt. Konkret sollte das Volumen v_1 der Schutzbeschichtung und/oder das Volumen v_2 der Katalysatorbeschichtung kleiner sein als das Volumen v_0 des Kerns. Der Kern benötigt ein entsprechend größeres Volumen v_0 , um trotz des hohen spezifischen elektrischen Widerstands einen großen Strom leiten zu können.

Das Heizelement kann hohl oder aus Vollmaterial und in unterschiedlichen Formen ausgeführt sein, gegebenenfalls als zylindrisches Rohr. Das Rohr kann gebogen sein. Das Heizelement weist elektrische Anschlüsse auf und kann sowohl mit Gleichstrom als auch mit Wechselstrom zweiphasig
5 bzw. dreiphasig betrieben werden.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Heizelemente ist ein zweiter Gegenstand der Erfindung. Sie umfasst zumindest die folgenden Schritte:

- 10 a) Bereitstellen eines Kerns enthaltend Siliciumcarbid;
- b) Bereitstellen eines Beschichtungsmittels enthaltend Aluminium und Stickstoff;
- c) Bereitstellen eines Katalysatorsystems enthaltend Platin;
- d) Beschichten des Kerns mit dem Beschichtungsmittel, sodass eine auf dem Kern haftende Schutzbeschichtung enthaltend Aluminiumnitrid erhalten wird;
- 15 e) Beschichten der Schutzbeschichtung mit dem Katalysatorsystem, so dass das Katalysatorsystem auf der Schutzbeschichtung haftet.

Erfindungsgemäß werden auf den Kern werden nacheinander die Schutzbeschichtung und sodann die Katalysatorbeschichtung aufgetragen.

20

Die Schutzbeschichtung enthält erfindungsgemäß Aluminiumnitrid. Das Beschichtungsmittel muss daher Aluminium und Stickstoff enthalten. Das Aluminium und der Stickstoff können elementar oder als Verbindung, auch mit sich selbst oder untereinander enthalten sein. Vorzugsweise enthält das Beschichtungsmittel Aluminiumnitrid dispergiert in einem Dispersionsmedium.

25

Das Auftragen der Schutzbeschichtung erfolgt dann rein physikalisch in einem Beschichtungsverfahren. Für die Beschichtung der Kerne sind unterschiedliche Methoden denkbar: Die einfachste Methode ist ein Tauchverfahren. Der Kern wird in das Beschichtungsmittel eingetaucht und wieder herausgezogen. Denkbar ist ebenfalls ein Spritzverfahren. Aufdrucken, Sputtern, Walzen oder
30 Bürsten wären weitere Methoden, aber nur bedingt geeignet.

In allen Fällen wird anschließend getrocknet, sodass das Dispersionsmedium abdampft und das Aluminiumnitrid auf dem Siliciumcarbid haftet.

- 35 Alternativ kann auch ein Reaktivverfahren angewandt werden. Dafür wird als Beschichtungsmittel ein System verwendet, welches als erste Komponente Aluminium, vorzugsweise metallisch umfasst. Als zweite Komponente umfasst das System Stickstoff, vorzugsweise als Gas oder als stickstoffhaltiges Gas.

Zur Beschichtung wird zunächst das Aluminium auf den Kern aufgetragen und sodann dem Stickstoff ausgesetzt. Dies geschieht einfachstenfalls durch Aussetzen des mit Aluminium beschichteten Kerns einer Atmosphäre enthaltend gasförmigen Stickstoff oder stickstoffhaltiges Gas. Der Stickstoff reagiert in Gegenwart des Kerns mit dem Aluminium zu Aluminiumnitrid. Erforderlichenfalls wird die Atmosphäre aufgeheizt, um die Reaktion von Aluminium und Stickstoff zu Aluminiumnitrid zu ermöglichen. Das Aluminiumnitrid wird demnach in situ direkt auf dem Kern aus Siliciumcarbid gebildet.

Die Erhitzung der Atmosphäre kann durch Beaufschlagen des Siliciumcarbid-Kerns mit elektrischem Strom erfolgen. Die erste Komponente kann auch ein Dispersionsmedium umfassen, in dem das Aluminium dispergiert ist. Die Beschichtung mit dem Aluminium erfolgt entsprechend durch Auftragen der Dispersion. Das Dispersionsmedium kann mit der Stickstoff-Atmosphäre getrocknet und/oder durch elektrische Beheizung des Kerns verdampft werden. Alternativ kann metallisches Aluminium auf den Kern aufgesputtert oder aus der Gasphase abgeschieden werden.

Wichtig bei allen Beschichtungsverfahren ist, dass die elektrischen Anschlüsse nicht beschichtet werden, weil AlN ein elektrischer Nichtleiter ist. Dadurch würde der elektrische Anschluss nicht mehr möglich. Eine erste Möglichkeit dies auszuschließen, besteht darin, den Kern mit dem ersten und mit dem zweiten elektrischen Anschluss bereitzustellen und ihn sodann mit der Schutzbeschichtung und danach mit der Katalysatorbeschichtung zu versehen. Dabei muss darauf geachtet werden, dass die elektrischen Anschlüsse nicht beschichtet werden. Dazu können die Anschlüsse bei der Beschichtung beispielsweise maskiert werden.

Alternativ wird der Kern mit einem ersten und einem zweiten elektrischen Anschluss erst dann versehen, nachdem der Kern mit der Schutzbeschichtung beschichtet worden ist. In dem Fall kann der Kern etwa komplett beschichtet werden und die Beschichtung wird dann teilweise wieder von dem Kern entfernt, um die elektrischen Anschlüsse frei zu legen.

Ein dritter Gegenstand der Erfindung ist ein Heizelement, das durch das erfindungsgemäße Verfahren erhältlich ist. Dieser ist gekennzeichnet durch den beschriebenen Schichtaufbau und durch die durch das Beschichtungsverfahren erzeugte Schichtgüte und -Haftung.

Das erfindungsgemäße Heizelement kann zum Beheizen von endothermen chemischen Reaktionen eingesetzt werden, die sich mit Platin katalysieren lassen. Temperaturen bis etwa 1400°C sind möglich.

Vorzugsweise wird das Heizelement in der Herstellung von Blausäure oder anderen Nitrilen eingesetzt.

Die Verwendung des erfindungsgemäßen Heizelementes bei der Herstellung von Blausäure ist daher ebenfalls ein Gegenstand der Erfindung.

Insbesondere wird das Heizelement in einem elektrisch beheiztem BMA Verfahren verwendet, bei dem Blausäure in Abwesenheit von Sauerstoff aus Ammoniak und Methan synthetisiert wird.

Ein weiterer Gegenstand ist daher ein Verfahren zur Herstellung von Blausäure unter Verwendung des erfindungsgemäßen Heizelements. Ein solches Verfahren umfasst zumindest die folgenden Schritte:

10

- a) Bereitstellen eines Reaktors enthaltend mindestens ein erfindungsgemäßes Heizelement;
- b) Beaufschlagen des Reaktors mit einem Eduktgasgemisch enthaltend zumindest Ammoniak und Methan, wobei das Eduktgasgemisch einen Sauerstoffgehalt von kleiner 2 Vol-% aufweist oder wobei das Eduktgasgemisch frei von Sauerstoff ist;
- c) Beaufschlagen des Heizelements mit elektrischem Strom;
- d) Abziehen eines Produktgasgemisches enthaltend zumindest Blausäure aus dem Reaktor.

15

Aufgrund des geringen Sauerstoffanteils oder der bevorzugten Abwesenheit von Sauerstoff handelt es sich bei dem Verfahren nicht um einen Andrussow-Prozess, sondern um ein elektrisch beheiztes BMA-Verfahren, genannt E-BMA-Verfahren.

Das Produktgasgemisch kann neben Blausäure auch Nebenprodukte oder nicht umgesetzte Edukte enthalten.

25

Vorzugsweise wird das Verfahren ausschließlich elektrisch beheizt, das heißt, es wird keine thermische Energie zur Ermöglichung der endothermen Reaktion bereitgestellt. Dies schließt nicht aus, dass die Edukte mit nicht elektrischen Wärmequellen außerhalb des Reaktors vorgeheizt werden.

30

Vorzugsweise wird die Reaktion ausschließlich mit dem elektrischen Heizelement katalysiert. Dies bedeutet, dass abgesehen von dem auf dem erfindungsgemäßen Heizelement aufgetragenen Katalysatorsystem keine weiteren Katalysatoren in dem Reaktor bereitgestellt werden.

35

Es können auch mehrere erfindungsgemäße Heizelemente im Reaktor bereitgestellt werden.

Figurenbeschreibung:

Die Erfindung soll nun anhand von Zeichnungen näher erläutert werden. Diese zeigen:

5 Fig. 1: erfindungsgemäßes Heizelement, schematisch, geschnitten;

Fig. 2: erfindungsgemäße Verfahrensdurchführung, schematisch.

Das erfindungsgemäße Heizelement 10 ist in Figur 1 dargestellt. Er umfasst einen Kern 11 aus Siliciumcarbid (SiC). Darauf ist eine Schutzbeschichtung 12 aus überwiegend Aluminiumnitrid (AlN) aufgebracht. Auf die Schutzbeschichtung 12 ist ein Katalysatorsystem 13 enthaltend Platin (Pt) aufgebracht. Das Katalysatorsystem 13 ist vom Kern 11 durch die Schutzschicht 12 getrennt.

15 Schutzbeschichtung 12 und Katalysatorsystem 13 umschließen den Kern 11 komplett mit Ausnahme zweier Stellen, an denen das Heizelement 10 einen ersten elektrischen Anschluss 14 bzw. einen zweiten elektrischen Anschluss 15 aufweist. Die Schutzbeschichtung 12 haftet unlösbar auf dem Kern 11 und das Katalysatorsystem 13 haftet unlösbar auf der Schutzbeschichtung 12.

20 Alternativ zu der in Figur 1 dargestellten Ausführungsform kann der Kern 11 auch als ein hohles Rohr ausgeführt sein, welches an seiner Innenseite zunächst mit der Schutzbeschichtung 12 und drauf mit dem Katalysatorsystem 13 versehen ist (nicht dargestellt). Die katalytisch aktive Beschichtung liegt dementsprechend innen im Rohr.

25 Mit den beiden Anschlüssen 14, 15 wird das Heizelement 10 mit einer elektrischen Spannungsquelle 17 (in Figur 1 nicht dargestellt) kontaktiert. Das Heizelement kann auch einen dritten elektrischen Anschluss (nicht dargestellt) aufweisen, um dreiphasig betrieben werden zu können.

Figur 2 zeigt von oben nach unten den Verfahrensablauf schematisch in drei Schritten:

30 Ein Reaktor 16 mit darin angeordnetem Heizelement 10 wird bereitgestellt und mit Eduktgasgemisch ($\text{NH}_3 + \text{CH}_4$) befüllt. Das Heizelement 10 wird an eine elektrische Spannungsquelle 17 angeschlossen und mit elektrischer Spannung beaufschlagt. Aufgrund des OHMSchen Widerstands des Siliciumcarbids wird der Kern 11 heiß und heizt den Reaktor 16 von innen. Mittels im Katalysatorsystem 13 enthaltenen Platin wird das Eduktgasgemisch ($\text{NH}_3 + \text{CH}_4$) in Produktgasgemisch ($\text{HCN} + \text{H}_2$) umgesetzt. Das primäre Produktgasgemisch ($\text{HCN} + \text{H}_2$) wird mit zusammen mit den Nebenprodukten und den nicht umgesetzten Edukten aus dem Reaktor 16 abgezogen.

Beispiele:

Die Erfindung soll nun anhand von Beispielen näher erläutert werden.

5 Motivation

Ziel des Versuchs ist die elektrische Beheizung eines Reaktors 16 zur Herstellung von HCN auf Temperaturen größer 1100°C mittels SiC-Heizelemente, wobei die Heizelemente 10 direkt in der Reaktionsgasphase angeordnet sind. Da die Reaktion somit direkt an der Oberfläche der Heizelemente 10 ablaufen wird, muss diese mit Katalysator beschichtet werden. Bei den benötigten Temperaturen kommt es zwischen der Hauptkomponente des BMA-Katalysators Platin und dem Elementmaterial (SiC) zur Bildung einer Legierung, wodurch die BMA-Reaktion erheblich gestört wird. Um die Bildung dieser Legierung zu vermeiden, wurde eine Schutzschicht auf die Heizelemente 10 aufgetragen, um so den Kontakt zwischen Pt und Si zu vermeiden. Als geeignete Sperrschicht wurde AlN (Aluminiumnitrid) identifiziert, da der Ausdehnungskoeffizient zwischen AlN und SiC in einem vergleichbaren Bereich liegen.

Versuchsbeschreibung

20 Im Versuch wurde in einem Versuchsreaktor das System SiC/AlN untersucht. Ein SiC-Rohr in den Maßen $\varnothing A = 22 \text{ mm}$, $\varnothing I = 17 \text{ mm}$, $L = 2100 \text{ mm}$, wurde mit AlN beschichtet. Dazu wurde AlN in eine Lackmatrix eingearbeitet, welche Bindemittel, Haftvermittler, Rheologieadditiv und Lösemittel enthält. Die Beschichtung der Innenseite des Rohrs erfolgt im angepassten Tauchverfahren. Dazu wird eine Seite des Rohres mit einem Stopfen verschlossen und über die zweite Öffnung
25 Grundierungslack eingefüllt. Nach Verschließen der zweiten Öffnung, ebenfalls mit einem Stopfen, wird durch Drehen des Rohres die innere Oberfläche vollständig beschichtet. Überflüssiges Material wird anschließend ausgegossen und die Grundierung durch Durchströmen von Stickstoff getrocknet. Nach einer Trocknungszeit von 24h wurde das Rohr in den Versuchsreaktor eingebaut und die Grundierung im Stickstoffstrom aufgebrannt (Heizrate: 100 K/h, Zieltemperatur 1150°C, Haltezeit
30 2h). Nach vollständigem Abkühlen wurde, um eine ausreichende Schichtstärke zu erzielen, die Innenseite des Rohrs erneut mit Grundierung beschichtet und der Aufbrennvorgang wiederholt.

Auftragsmenge: 28,6g

Schichtstärke: ca. 30µm (rechnerisch)

- Anschließend wurde das Rohr mit dem platinhaltigen Katalysator beschichtet und die Syntheseleistung im Versuchsreaktor 16 untersucht. Hauptziel bei Versuch war die Beurteilung des Syntheseverhaltens über die Laufzeit. Dazu wurde die Anlage bei einer Eduktgasbelastung von ca. 60 mol/h im Ammoniaküberschuss bei einer Temperatur von 1180°C über einen Zeitraum von ca. 170 h betrieben.

Ergebnis

- Die Ausbeuten lagen über einen längeren Zeitraum größer 80% bezogen auf Ammoniak und größer 90% bezogen auf Methan und damit auf einem vergleichbaren Niveau zu einem Standardrohr aus Korund. In dem untersuchten Zeitraum zeigt sich ein vergleichbares Syntheseverhalten zu einem Standardrohr.

Beschichtungsverfahren

- Das gewählte Beschichtungsverfahren für die Grundierung ist die einfachste Möglichkeit ein einzelnes Rohr ohne großen Aufwand zu beschichten. Eine Beschichtung im Spritzverfahren ist ebenfalls möglich und wurde erfolgreich praktiziert.

Bezugszeichen

	10	Heizelement
	11	Kern
5	12	Schutzbeschichtung
	13	Katalysatorsystem
	14	erster elektrischer Anschluss
	15	zweiter elektrischer Anschluss
	16	Reaktor
10	17	Spannungsquelle
	AlN	Aluminiumnitrid
	CH ₄	Methan
	CH ₄ +NH ₃	Eduktgemisch
15	H ₂	Wasserstoff
	HCN	Blausäure
	HCN+H ₂	Produktgemisch
	NH ₃	Ammoniak
	Pt	Platin
20	SiC	Siliciumcarbid

Patentansprüche

1. Heizelement (10), mindestens umfassend:
 - 5 a) einen ersten elektrischen Anschluss (14);
 - b) einen zweiten elektrischen Anschluss (15);
 - c) einen massiven oder hohlen Kern (11) enthaltend Siliciumcarbid, wobei der Kern (11) den ersten Anschluss (14) zumindest mit dem zweiten Anschluss (15) elektrisch leitend verbindet;
 - 10 d) eine auf den Kern (11) aufgebrachte Schutzbeschichtung (12);
 - e) ein auf die Schutzbeschichtung (12) aufgebrachtes Katalysatorsystem (13), wobei das Katalysatorsystem (13) Platin enthält;
dadurch gekennzeichnet; dass
die Schutzbeschichtung (12) Aluminiumnitrid enthält.
 - 15
2. Heizelement (10) nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Katalysatorsystem (13) ausschließlich auf die Schutzbeschichtung (12) aufgetragen ist.
3. Heizelement (10) nach Anspruch 1 oder 2, wobei das Volumen v_1 der Schutzbeschichtung (12) und/oder das Volumen v_2 des Katalysatorsystems (13) kleiner ist als das Volumen v_0 des Kerns (11).- 20
4. Verfahren zur Herstellung eines Heizelements (10) mit mindestens den folgenden Schritten:
 - 25 a) Bereitstellen eines Kerns (11) enthaltend Siliciumcarbid;
 - b) Bereitstellen eines Beschichtungsmittels enthaltend Aluminium und Stickstoff;
 - c) Bereitstellen eines Katalysatorsystems (13) enthaltend Platin;
 - d) Beschichten des Kerns (11) mit dem Beschichtungsmittel, sodass eine auf dem Kern (11) haftende Schutzbeschichtung (12) enthaltend Aluminiumnitrid erhalten wird;
 - 30 e) Beschichten der Schutzbeschichtung (12) mit dem Katalysatorsystem (13), so dass das Katalysatorsystem (13) auf der Schutzbeschichtung (12) haftet.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Beschichtungsmittel um eine Dispersion handelt, welche ein Dispersionsmedium und darin dispergiert Aluminiumnitrid enthält.- 35
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Dispersion auf den Kern (11) aufgesprüht wird und anschließend getrocknet wird.

7. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Kern (11) in die Dispersion eingetaucht und anschließend getrocknet wird.
- 5 8. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Beschichtungsmittel um ein System handelt, welches zwei Komponenten umfasst, nämlich eine erste Komponente enthaltend Aluminium und eine zweite Komponente enthaltend Stickstoff, und dass Aluminium und Stickstoff in Gegenwart des Kerns (11) zu Aluminiumnitrid umgesetzt werden.
- 10 9. Verwendung eines Heizelementes (10) nach Anspruch 1 bis 3 oder hergestellt nach einem der Ansprüche 4 bis 8 bei der Herstellung von Nitrilen, insbesondere von Blausäure.
10. Verwendung nach Anspruch 9 dergestalt, dass das Heizelement (10) zur Bereitstellung von Wärmeenergie und zur Katalyse einer endothermen Reaktion verwendet wird.
- 15 11. Verfahren zur Herstellung von Blausäure mit den folgenden Schritten:
- a) Bereitstellen eines Reaktors (16) enthaltend mindestens ein Heizelement (10);
- b) Beaufschlagen des Reaktors (16) mit einem Eduktgasgemisch enthaltend zumindest Ammoniak und Methan, wobei das Eduktgasgemisch einen Sauerstoffgehalt von kleiner 2 Vol-% aufweist oder wobei das Eduktgasgemisch frei von Sauerstoff ist;
- 20 c) Beaufschlagen des Heizelements (10) mit elektrischem Strom;
- d) Abziehen eines Produktgasgemisches enthaltend zumindest Blausäure aus dem Reaktor (16);
- 25
- dadurch gekennzeichnet, dass
- es sich bei dem bereitgestellten Heizelement (10) um ein Heizelement (10) nach einem der Ansprüche 1 bis 3 oder nach ein Heizelement (10), hergestellt nach einem der Ansprüche 4
- 30 bis 8 handelt.