

**(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG**

(19) Weltorganisation für geistiges

Eigentum
Internationales Büro



**(43) Internationales
Veröffentlichungsdatum**

24. November 2016 (24.11.2016)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer

WO 2016/184776 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C04B 37/00 (2006.01) *FI6L 13/007* (2006.01)
FI6L 9/10 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2016/060711

(22) Internationales Anmeldedatum: 12. Mai 2016 (12.05.2016)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität: 15168207.7 19. Mai 2015 (19.05.2015) EP

(71) Anmelder: BASF SE [DE/DE]; Carl-Bosch-Strasse 38, 67056 Ludwigshafen am Rhein (DE).

(72) Erfinder: KOLIOS, Grigorios; Rulaenderweg 15, 67433 Neustadt (DE). THATE, Sven; Aspenweg 21, 67433 Neustadt (DE). TELLAECHE HERRANZ, Carlos; Herrenwiesenstrasse 11, Heidelberg, 69126 (DE). ZOELS, Bernd; Hochgewanne 39, 67269 Gruenstadt (DE).

(74) Anwalt: BASF IP ASSOCIATION; BASF SE, ZRX-C6, 67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eingehen (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe h)

(54) Title: GAS-TIGHT, HEAT-PERMEABLE MULTILAYER CERAMIC COMPOSITE TUBE

(54) Bezeichnung : GASDICHTES, WÄRMEDURCHLÄSSIGES, KERAMISCHES UND MEHRSCHICHTIGES VERBUNDROHR

WO 2016/184776 A1

(57) Abstract: The invention relates to a gas-tight multilayer composite tube which has a heat transfer coefficient of > 500 W/m²/K and contains at least two layers, one layer made of a nonporous monolithic oxide ceramic and one layer made of an oxide fiber composite ceramic, and relates to a connection piece containing at least one gas-conducting metal line, some regions of which overlap at least two ceramic layers in the longitudinal direction of the composite tube, wherein one ceramic layer contains a nonporous monolithic ceramic, and the other ceramic layer contains a fiber composite ceramic. The invention also relates to the use of the multilayer composite tube as a reaction tube for endothermic reactions, jet tubes, flame tubes, or rotary tubes.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein gasdichtes mehrschichtiges Verbundrohr mit einem Wärmedurchgangskoeffizienten von > 500 W/m²/K beinhaltend mindestens zwei Schichten, eine Schicht aus unporösen monolithischem Oxid-Keramik und eine Schicht aus oxidischer Faserverbundkeramik, ein Verbindungsstück beinhaltend mindestens eine metallische gasführende Leitung, die in Längsrichtung des Verbundrohres bereichsweise mit mindestens zwei keramischen Schichten überlappt, wobei die eine keramische Schicht eine unporöse monolithische Keramik und die andere keramische Schicht Faserverbundkeramik beinhaltet, sowie die Verwendung des mehrschichtigen Verbundrohres als Reaktionsrohr für endotherme Reaktionen, Strahlrohre, Flammrohre oder Drehrohre.

Gasdichtes, wärmedurchlässiges, keramisches und mehrschichtiges Verbundrohr

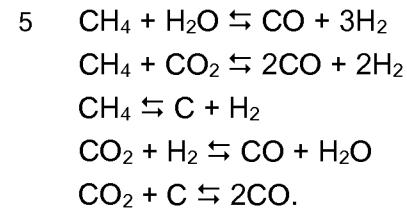
Beschreibung

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein gasdichtes mehrschichtiges Verbundrohr oder Bereiche eines mehrschichtigen Verbundrohres mit einem Wärmedurchgangskoeffizient von > 500 W/m²/K beinhaltend mindestens zwei Schichten, eine Schicht aus unporöser monolithischer Oxid-Keramik und eine Schicht aus oxidischer Faserverbundkeramik.
- 10 Endotherme Reaktionen stehen häufig am Anfang der Wertschöpfungskette der chemischen Industrie, beispielsweise bei der Spaltung von Erdölfraktionen, der Reformierung von Erdgas oder Naphtha, der Dehydrierung von Propan, der Dehydroaromatisierung von Methan zu Benzol oder der Pyrolyse von Kohlenwasserstoffen. Diese Reaktionen sind stark endotherm, d.h. Temperaturen zwischen 500 °C und 1700 °C sind erforderlich, um technisch und wirtschaftlich interessante Ausbeuten zu erreichen.

Zum Beispiel enthält der Prozess zur Herstellung von Synthesegas und Wasserstoff aus Erdgas oder Naphtha endotherme Reaktionsschritte, die bei hohen Drücken und Temperaturen durchgeführt werden. Der Standardprozess nach dem Stand der Technik ist die Reformierung von Erdgas mit Wasserdampf (Wasserdampf-reformierung) oder mit Kohlenstoffdioxid (Trocken-reformierung). Dieser Prozess erfordert einen Katalysator, der auf mehrere Reaktionsrohre verteilt ist. Die Reaktionsrohre sind in Öfen installiert und werden durch Brenner befeuert. Die Funktion der Rohrwände ist dabei die Übertragung des Wärmestroms von einer externen Wärmequelle in das Reaktionsvolumen und die hermetische Trennung des Reaktionsvolumens von der umgebenden Wärmequelle unter Erhaltung der Druckdifferenz zwischen den zwei Räumen. Die Rohre der Festbettreaktoren sind typischerweise zylindrisch mit einheitlichem Durchmesser über die gesamte Rohrlänge. Der Werkstoff der Rohre ist typischerweise Edelstahl; in einigen Fällen werden keramische Werkstoffe eingesetzt.

20 Technische Reformierungsprozesse werden bei Drücken bis 30 bar und Temperaturen bis 900 °C betrieben, wobei dieser Wert die Produktgastemperatur am Austritt der Reaktionsrohre repräsentiert. Der technische Prozess ist wärmetransport- und gleichgewichtslimitiert. Der Begriff „wärmetransportlimitiert“ bedeutet, dass die Reaktionskinetik so schnell wird, dass lokal näherungsweise der Gleichgewichtsumsatz erreicht wird, jedoch kann die Reaktionswärme nicht 25 ausreichend schnell über die Wand der Reaktionsrohre nachgeliefert werden. So stellt sich über die Länge und über den Querschnitt des Reaktionsrohres eine nennenswerte Differenz zur Wandtemperatur ein, die den Umsatz limitiert. Gleichgewichtslimitiert bedeutet, dass der Gleichgewichtsumsatz der Reaktion mit der Temperatur ansteigt. Bei einem Gemisch mit der gängigen Anfangszusammensetzung von H₂O:CH₄ = 3:1 mol/mol ist bei 900 °C und 30 bar der 30 Gleichgewichtsumsatz auf 86,7 % limitiert. Bei der Verwendung von metallischen Reaktorwerkstoffen ist die Reaktionstemperatur durch die Temperaturbeständigkeit der metallischen Reaktorwerkstoffe und der eingesetzten Katalysatoren auf die genannten 900°C beschränkt.

Eine höhere Reaktionstemperatur von 1300°C oder höher wäre aus mehreren Gründen wünschenswert, insbesondere um einen höheren Gleichgewichtsumsatz (> 99,9 %) und um eine ausreichend hohe Reaktionsgeschwindigkeit der folgenden unkatalysierten Reaktionen zu erreichen, die für die Synthesegasherstellung relevant sind, beispielsweise:



- 10 Die Produktzusammensetzung ist hauptsächlich vom C:O:H-Verhältnis der Einsatzstoffe bestimmt. Demnach besteht keine Notwendigkeit, die Selektivität einzelner Reaktionen durch einen Katalysator zu erhöhen.

Diese Temperaturen von > 1300°C erfordern den Einsatz keramischer Werkstoffe, vorzugsweise von Oxidkeramiken. Die Vorteile von keramischen Werkstoffen, insbesondere Oxidkeramiken, sind hohe Temperaturbeständigkeit bis 1800 °C, chemische Passivität, Korrosionsbeständigkeit und hohe Festigkeit. Der größte Nachteil von keramischen Werkstoffen ist deren hohe Sprödigkeit. Diese Eigenschaft wird über die Bruchzähigkeit K_{IC} beschrieben, die beispielsweise gemäß DIN EN ISO 12737 für Metalle, bzw. gemäß DIN EN ISO 15732 für monolithische Keramiken bestimmt wird. Für Stahl, einem Vertreter zäher Werkstoffe, beträgt $K_{IC} \approx 50 \text{ MPa} \sqrt{\text{m}}$. Für monolithische Keramiken, beispielsweise Zirkonoxid (ZrO_2) oder Korund (Al_2O_3) beträgt $K_{IC} \approx 3 - 5 \text{ MPa} \sqrt{\text{m}}$. Hierdurch sind monolithische Keramiken ungeeignet für Druckapparate mit einem Druck von > 0,5 bar, da diese Werkstoffe das Kriterium „Riss vor Bruch“ nicht gewährleisten können, sondern ein plötzlicher, sich nicht ankündigender Bruch stattfinden könnte.

Eine Alternative sind Faserverbundkeramiken bestehend aus oxidischen Fasern, die in einer porösen Matrix aus oxidischer Keramik eingebettet sind. Die Porosität von Faserverbundkeramiken kann Werte zwischen 25% und 50% annehmen. Die Vorteile von Faserverbundkeramiken sind hohe Temperaturbeständigkeit bis 1300 °C oder darüber, hohe Temperaturwechselbeständigkeit und ein quasi-duktils Verformungs- und Bruchverhalten. Die Bruchzähigkeit von Faserverbundkeramiken kann Werte erreichen von $K_{IC} \approx 10 - 50 \text{ MPa} \sqrt{\text{m}}$. Als Folge der porösen Struktur besitzen Faserverbundkeramiken eine geringere Dichte, einen niedrigeren Elastizitätsmodul und einen niedrigeren Wärmeleitfähigkeitskoeffizient gegenüber monolithischen Keramiken mit derselben chemischen Zusammensetzung. Die Tabelle 1 enthält eine Liste der relevanten Normen für die Bestimmung dieser Parameter.

Tabelle 1: Liste der relevanten Normen für die Bestimmung struktureller, mechanischer und thermophysikalischer Parameter für monolithische Keramiken und Verbundkeramiken.

Parameter	Monolithische Keramik	Faserverbundkeramik
Dichte, Porosität	DIN EN 623-2	DIN V ENV 1389
E-Modul	DIN V ENV 843-2	DIN EN 658-1
Bruchzähigkeit ¹	DIN EN ISO 15732	Single-edge-notch-bend ²
Temperaturleitfähigkeitskoeffizient	DIN EN 821-2	DIN V ENV 1159-2
Spezifische Wärmekapazität	DIN EN 821-3	DIN V ENV 1159-3

¹: Die Bruchzähigkeit metallischer Werkstoffe wird gemäß DIN EN ISO 12737 bestimmt.

²: M. Kuntz. Risswiderstand keramischer Faserverbundwerkstoffe. Dissertation Universität Karlsruhe, Shaker Verlag, 1996.

- 5 Der Wärmeleitfähigkeitskoeffizient ist über die folgende Beziehung definiert:
 Wärmeleitfähigkeitskoeffizient = Dichte x (spezifische Wärmekapazität) x Temperaturleitfähigkeitskoeffizient

- 10 Beispielhaft enthält die Tabelle 2 einen Vergleich zwischen den Eigenschaften monolithischer Keramiken und Faserverbundkeramiken auf der Basis von Aluminiumoxid.

Tabelle 2: Gegenüberstellung der physikalischen Eigenschaften von monolithischen Keramiken und Verbundkeramiken.

Parameter	Monolithische Keramik Friatec Degussit® AL23	Faserverbundkeramik WHIPOX® N610/45
Porosität in %	0	26
Dichte in $\frac{g}{cm^3}$	3,8	2,9
E-Modul in GPa	380	110
Wärmeleitfähigkeitskoeffizient in $\frac{W}{m \cdot K}$	30 (@100°C) 5,5 (@1000°C)	5,7 (@200°C) 2,7 (@1000°C)

- 15 Nachteilig an der porösen Struktur von Faserverbundkeramiken ist ihre Untauglichkeit für die Herstellung von Druckapparaten mit einem Druck von > 0,5 bar. Ferner ist die schlechtere Wärmeleitfähigkeit im Vergleich zur unporösen monolithischen Keramik mit derselben chemischen Zusammensetzung nachteilig, d.h. wenn durch eine Schicht aus diesem Material ein Wärmestrom übertragen werden soll.
- 20 DE 2821595 A1 offenbart ein hochfestes Keramikverbundrohr, das ein Innenrohr aus Keramikmaterial und wenigstens ein auf das Innenrohr aufgeschrumpftes Außenrohr aus einem Metall- oder Keramikmaterial aufweist. Es findet sich kein Hinweis auf eine Faserverbundkeramik.

DE 3907087 A1 beschreibt einen Hochdruckbehälter mit einer Wandung aus einem Faserverbundwerkstoff auf einem Innenrohr aus Metall-Keramik-Pulver und einem Außenrohr aus Metall. Es findet sich kein Hinweis auf einen Mehrschichtaufbau mit einem keramischen Innen- oder Außenrohr.

- 5 DE 102006038713 A1 offenbart einen druckfesten Körper, wie beispielsweise ein Druckrohr, bestehend aus einem Grundkörper aus Stahl, einer den Grundkörper außenseitig umschließenden ersten Schicht aus keramischem Faserverbundwerkstoff und zumindest einer auf der ersten Schicht angeordneten zweiten Schicht aus faserverstärktem Kunststoff und/oder faserverstärkter Keramik. Die zweite Schicht aus Kunststoff verbietet die Außenbeheizung des Rohres. Ausführungsbeispiele mit rein keramischen Außenrohren werden nicht erwähnt. Es findet sich kein Hinweis auf einen Mehrschichtaufbau mit einem keramischen Innenrohr oder einem Innenrohr aus Faserverbundkeramik.
- 15 DE 102012219870 A1 offenbart ein Verfahren zur Herstellung eines Verbundkörpers aus Stahl und einer den Grundkörper zumindest abschnittsweise außenseitig umschließende Schicht aus einem Faserverbundwerkstoff. Zur Ausbildung des Faserverbundwerkstoffes wird der Grundkörper mit einem Faserwerkstoff vor oder nach dem Umwickeln mit einem Harz imprägniert und erwärmt. Vorteilhaft ist, dass dieses Verfahren *in situ* durchgeführt werden kann, so dass eine Sanierung maroder Druckleitungen ohne Betriebsunterbrechung möglich ist. Es findet sich kein Hinweis auf einen Mehrschichtaufbau mit einem keramischen Innenrohr oder einem Innenrohr aus Faserverbundkeramik.
- 25 DE 102004049406 A1 beschreibt ein mehrschichtiges Formteil aus mindestens einem langfaserverstärkten Verbundmaterial (1) und mindestens einem kurzfaser verstärkten Verbundmaterial (2), das dadurch gekennzeichnet ist, dass das langfaserverstärkte Verbundmaterial (1) keramische Endlosfasern und keramisches Matrixmaterial enthält, das kurzfaser verstärkte Verbundmaterial (2) keramische Fasern mit einer mittleren Länge in einem Bereich von 1 bis 50 mm und keramisches Matrixmaterial enthält, wobei das langfaserverstärkte Verbundmaterial (1) und das kurzfaser verstärkte Verbundmaterial (2) flächig fest miteinander verbunden sind. Es findet sich kein Hinweis auf eine Kombination einer keramischen Schicht mit einer Faserverbundschicht.
- 35 US 6,733,907 beschreibt einen Verbund aus einer innenliegenden keramischen Trägerstruktur und einer außenliegenden keramischen Wärmedämmsschicht. Die Wärmedämmsschicht weist eine Dicke von 2 bis 5 mm auf und eine Porosität von > 20 % auf. Die Porosität der Struktur verleiht sowohl monolithischen Keramiken als auch Faserverbundkeramiken eine schlechtere Wärmeleitfähigkeit gegenüber einer unporösen monolithischen Keramik mit derselben chemischen Zusammensetzung. Die keramische Trägerstruktur kann aus Endlosfasern in einer keramischen Matrixstruktur bestehen und weist eine Dicke von 3 bis 10 mm auf. Es wird beschrieben, dass der E-Modul und der Wärmeleitfähigkeitskoeffizient der Wärmedämmsschicht jeweils niedriger ist als der entsprechende Wert der keramischen Trägerstruktur. Nachteilig im Sinn der oben formu-
- 40

lierten Anforderung an die Funktion der Reaktionsrohre ist hierbei die Untauglichkeit der porösen Verbundstruktur, zwei Räume mit einer nennenswerten Druckdifferenz voneinander zu trennen. Ferner erlaubt die schlechte Wärmeleitung der Verbundstruktur nicht, den erforderlichen Wärmestrom für die endotherme Reaktion ohne Überhitzung der Wand zu übertragen.

US 2015/078505 beschreibt ein gasdichtes, zweischichtiges Verbundrohr aus Siliciumcarbid zur Endlagerung von nuklearen Kernbrennstoffen beinhaltend eine dichte monolithische SiC-Schicht und eine poröse SiC-SiC-Faserverbundkeramikschicht. Der Vorteil von SiC-Keramiken innerhalb der Familie der Keramiken ist die vergleichsweise hohe Wärmeleitfähigkeit und die hohe Temperaturwechselbeständigkeit. Der Nachteil von SiC-Keramiken ist die vergleichsweise geringe chemische Beständigkeit im Bezug auf oxidierende oder aufkohlende Atmosphären. Die thermodynamische Analyse von Eckel et al (NASA Technical Memorandum, Wyoming, September 12-16, 1989) und Hallum et al. (NASA Technical Memorandum, Chicago, Illinois, April 27-May 1, 1986) zeigen, dass im technisch relevanten Bereich von 0,1% bis 1% Volumenanteile für Methan, CO und/oder Wasserdampf Oxidations- Reduktionszyklen stattfinden können, so dass die SiC-Keramik korrodiert. Figur 4 von Hallum et al. zeigt den Einfluss der Temperatur bei dem Sinterungsprozess von SiC-Keramiken; ab einer Temperatur von 1100°C wird die Korrosion so stark, dass sich einzelne Kristalle aus der Oberfläche lösen. Diese Korrosion wird ferner verstärkt durch eine wechselnde Atmosphäre zwischen reduzierend und oxidierend. Folglich werden SiC-Keramiken als Reaktor-Materialien für endotherme Reaktionen in oxidierenden sowie zwischen reduzierend und oxidierend periodisch wechselnden Reaktionsatmosphären nicht in Betracht gezogen.

US 2012/0003128 beschreibt ein Verbindungsstück zwischen einem Rohr aus unporöser monolithischer Keramik und metallischen Zuleitungen. Das keramische Rohr weist eine Porosität von < 5% auf. US 2012/0003128 basiert auf einer kraftschlüssigen Verbindung zwischen dem Keramikrohr und dem metallischen Anschlussteil, der den Endabschnitt des Keramikrohres umgibt. Der Kraftschluss wird über zwei konzentrisch angeordnete Metallringe gewährleistet, wobei der innere Ring Teil der Anschlussleitung ist. Der äußere Schrumpfring hat eine geringere thermische Ausdehnung als der innere Ring; dadurch soll die Tendenz des inneren Schrumpfringes unterdrückt werden, sich bei Erwärmung vom keramischen Rohr zu lösen. Nachteilig an dieser Lösung ist, dass, bedingt durch die Wahl metallischer Schrumpfringe, die radiale Anpresskraft zwischen dem Keramikrohr und dem inneren Schrumpfring mit der Temperatur variiert. Im schlimmsten Fall kann die Dichtigkeit der Verbindung beeinträchtigt oder das Keramikrohr beschädigt werden. Ferner bleibt in US 2012/0003128 der größte Abschnitt des keramischen Rohres, der nicht von den Schrumpfringen umgeben wird, ungeschützt, d.h. das Problem der Sprödigkeit dieses Materials bleibt ungelöst.

Ein Rohr beinhaltend mindestens zwei Schichten, eine Schicht aus unporöser monolithischer Oxid-Keramik und eine Schicht aus oxidischer Faserverbundkeramik ist nicht mit einer keramischen Hohlfasern gemäß JP 2003053166 zu verwechseln: Die keramische Hohlfaser, die in der Membrantechnik eingesetzt wird, weist ein Kapillarrohr mit einem äußeren Durchmesser von ca.

0,5 bis 4 mm auf. Die Schriften US4222977 und US5707584 beschreiben die Herstellung keramischer Hohlfasermembranen. Die Rohrwand kann eine Wandstärke zwischen 30µm und 500µm aufweisen und ist monolithisch, d.h. ihre mechanischen Eigenschaften sind identisch zu den Eigenschaften gewöhnlicher monolithischer Keramiken. Das bedeutet, dass keramische

- 5 Hohlfasern starr und spröde und damit ungeeignet sind, um ein quasi-duktiles Verformungsverhalten wie bei Faserverbundkeramiken zu erzielen. Durch die in JP 2003053166 beschriebene Kombination unporöser und poröser Keramik bleibt das Kapillarrohr spröde und bruchanfällig .

Demnach werden im Stand der Technik bislang keine Materialien offenbart, die für die Herstellung von Reaktionsrohren, einsetzbar bei Betriebsdrücken von 1 bis 50 bar, Reaktionstemperaturen bis 1400°C und von einer äußeren Wärmequelle – üblicherweise einer Heizkammer – beheizbar, geeignet wären.

Die Lösungen, die auf der Kombination einer Armierung aus Faserverbundkeramik und metallischen Rohren aufbauen, sind ungeeignet, um die thermischen und chemischen Einschränkungen der metallischen Werkstoffe, d.h. maximale Reaktionstemperatur bis ca. 950°C und korrosionsanfällig bei wechselnd oxidierenden/reduzierender Atmosphäre, zu überwinden. Die Lösungen, die auf der schichtweisen Kombination einer Armierung aus Faserverbundkeramik und keramischen Formkörpern aufbauen, enthalten keine Lehren (i) zum effektiven Wärmetransport 15 durch die Schichten und (ii) zur chemischen Resistenz und (iii) zur hermetischen Abgrenzung 20 des Reaktionsvolumens von der umgebenden Heizkammer bei einer Druckdifferenz bis 50 bar. Insbesondere sind hermetisch dichte Übergänge zwischen den Rohrenden und metallischen 25 Leitungen für die Einleitung der Reaktanden und für die Ableitung der Produktströme in die bzw. aus den Reaktionsrohren ungeklärt.

25 Die Abgrenzung des Reaktionsvolumens von der umgebenden Heizkammer wird im Stand der Technik in Abhängigkeit von der benötigten Temperatur auf nachfolgende Arten gelöst. Bei Temperaturen in einem Bereich bis < 300°C werden typischerweise Polymere als Dichtungselemente eingesetzt. Ferner besteht die Möglichkeit der Imprägnierung mit Polymeren. Bei Temperaturen bis < 400°C werden metallische Hülsen verwendet, die stoffschlüssig unter Verwendung 30 von Löt- oder Klebemittel angebracht werden. Bei Temperaturen bis < 1000°C werden die metallischen Hülsen formschlüssig aufgeschrumpft (z.B. DE 1995105401). Die besagten Metallhülsen müssen für diesen Verwendungszweck dünnwandig im Bereich von 0,3 bis 1 mm sein. Mit 35 solchen Metallhülsen könnten bei hohen Temperaturen oberhalb 800 °C nur Druckdifferenzen von max. 3 bar erreicht werden, da das Metall ansonsten anfängt zu fließen.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung war demnach die Bereitstellung eines geeigneten Werkstoffes für Reaktionsrohre, die folgendes Eigenschaftsprofil aufweisen: (i) wärmedurchlässig mit einem Wärmedurchgangskoeffizient $> 500 \frac{W}{m^2 K}$, (ii) temperaturbeständig bis ca. 1400°C, 40 (iii) druckbeständig bis ca. 50 bar bzw. beständig bei Druckdifferenzen bis ca. 100 bar, (iv) kor-

rosionsbeständig gegen reduzierende und gegen oxidierende Atmosphäre mit einem Sauerstoffpartialdruck von 10^{-25} bar bis 10 bar und (v) temperaturwechselbeständig gemäß DIN EN 993-11.

- 5 Ferner war Aufgabe der vorliegenden Erfindung, eine Verbindungseinheit / ein Verbindungsstück zwischen dem Werkstoff, d.h. dem Reaktorrohr, einerseits und den metallischen gasführenden Leitungen für die Produkte und Edukte andererseits aufzuzeigen, die ebenso (i) temperaturbeständig bis oberhalb 1100°C, (ii) druckbeständig bis 40 bar, (iii) korrosionsbeständig gegen oxidierende und gegen reduzierende Atmosphäre und (iv) temperaturwechselbeständig ist.

10 Gelöst wurde die Aufgabe mit einem mehrschichtigen Verbundrohr bzw. mit einem mehrschichtigen Verbundrohr-Abschnitt mit einem Wärmedurchgangskoeffizient von $> 500 \text{ W/m}^2/\text{K}$ beinhaltend mindestens zwei Schichten, eine Schicht aus unporöser monolithischer Oxid-Keramik und eine Schicht aus oxidischer Faserverbundkeramik.

15 Vorteilhaft ist die innere Schicht des mehrschichtige Verbundrohres aus unporöser monolithischer Oxid-Keramik und die äußere Schicht aus oxidischer Faserverbundkeramik.

20 Die zwei Schichten haften vorteilhaft aneinander durch kraftschlüssige oder stoffschlüssige Verbindungen. Relevante kraftschlüssige Verbindungen sind beispielsweise Schraubverbindungen oder Pressverbindungen. Relevante stoffschlüssige Verbindungen für diese Erfindung sind Löten, Kleben, Sintern. Alle Verbindungsarten gehören zum Stand der Technik (W. Tochtermann, F. Bodenstein: Konstruktionselemente des Maschinenbaues, Teil 1. Grundlagen; Verbindungs-elemente; Gehäuse, Behälter, Rohrleitungen und Absperrvorrichtungen. Springer-Verlag, 25 1979).

30 Die Wand des mehrschichtigen Verbundrohrs beinhaltet vorteilhaft zumindest bereichsweise zwei Schichten, eine Schicht aus unporöser monolithischer Oxid-Keramik und eine Schicht aus oxidischer Faserverbundkeramik; d.h. es kann sich bei dem mehrschichtigen Verbundrohr auch um einen Verbundrohr-Abschnitt handeln. Beispielsweise sei ein zonierte oder punktuelles nur bereichsweise aus zwei Schichten bestehendes Verbundrohr genannt. Bevorzugt beinhaltet jedoch die gesamte Wand des Verbundrohres, die einer äußeren Temperatur, z.B. durch eine Heizkammer, von $> 1100^\circ\text{C}$ ausgesetzt ist, mindestens zwei Schichten, eine Schicht aus unporöser monolithischer Oxid-Keramik und eine Schicht aus oxidischer Faserverbundkeramik.

35 Das mehrschichtige Verbundrohr weist in dem Rohrabschnitt, der einer äußeren Temperatur, z.B. durch eine Heizkammer, von $> 1100^\circ\text{C}$ ausgesetzt ist, vorteilhaft keine metallischen Schichten auf.

40 Vorteilhaft ist das Innenrohr umwickelt mit einer Schicht aus oxidischer Faserverbundkeramik. Die zwei Schichten können kraftschlüssig oder stoffschlüssig miteinander verbunden und ein Bauteil bilden. Die Eigenschaften dieses Bauteils sind durch die Temperaturbeständigkeit und

das Verformungsverhalten der Schicht aus oxidischer Faserverbundkeramik bestimmt. Die Dichtigkeit ist durch das Innenrohr aus Oxid-Keramik gegeben. Bei Verwendung eines oxid-keramischen Innenrohrs weist die Innenseite der Rohrwand eine hohe chemische Beständigkeit und Abriebfestigkeit, mit einer Härte > 14000 MPa für Aluminiumoxid, > 12000 MPa für Zirkonoxid, auf.

Bei 1400°C sind beispielsweise Aluminiumoxid und Magnesiumoxid über den gesamten Bereich von einem Sauerstoffpartialdruck von 10⁻²⁵ bar bis 10 bar beständig, während alle anderen keramischen Werkstoffe einen Übergang zwischen Reduktion und Oxidation durchlaufen und dadurch korrodieren (Darken, L. S., & Gurry, R. W. (1953). *Physical chemistry of metals*. McGraw-Hill).

Der Rohrinnendurchmesser des mehrschichtigen Verbundrohres beträgt vorteilhaft 20 mm bis 1000 mm, bevorzugt 50 mm bis 800 mm, insbesondere 100 mm bis 500 mm. Die gesamte Wandstärke aus mindestens zwei Schichten beträgt vorteilhaft 0,5 mm bis 50 mm, bevorzugt 1 mm bis 30 mm, insbesondere 2 mm bis 20 mm. Dabei beträgt vorteilhaft die Dicke der Schicht aus oxidischer Faserverbundkeramik weniger als 90 %, bevorzugt weniger als 50 %, insbesondere weniger als 25 % der gesamten Wandstärke; vorteilhaft beträgt die Dicke der Schicht aus oxidischer Faserverbundkeramik mindestens 10 % der gesamten Wandstärke. Die Dicke der Schicht aus monolithischer Oxid-Keramik beträgt vorteilhaft von 0,5 mm bis 45 mm, bevorzugt von 1 mm bis 25 mm, besonders bevorzugt von 3 mm bis 15 mm. Die Dicke der Schicht aus oxidischer Faserverbundkeramik beträgt vorteilhaft von 0,5 mm bis 5 mm, bevorzugt von 0,5 mm bis 3 mm.

Die Länge des mehrschichtigen Verbundrohres beträgt vorteilhaft 0,5 bis 20 m, bevorzugt 1 bis 10 m, insbesondere 1,5 bis 7 m.

Das erfindungsgemäße mehrschichtige Verbundrohr umfassend mindestens eine Schicht aus unporöser monolithischer Oxid-Keramik und mindestens eine Schicht aus oxidischer Faserverbundkeramik weist vorteilhaft eine offene Porosität von $\varepsilon < 5 \%$, bevorzugt $\varepsilon < 4 \%$, besonders bevorzugt $\varepsilon < 3 \%$, ferner bevorzugt $\varepsilon < 2 \%$, insbesondere $\varepsilon < 1 \%$, auf. Das mehrschichtige Verbundrohr ist besonders vorteilhaft gasdicht. Unter dem Begriff „gasdicht“ wird ein Festkörper verstanden, der gemäß DIN EN 623-2 eine offene Porosität von Null besitzt. Die zulässige Messgenauigkeit liegt bei < 0,3 %.

Die Dichte der unporösen monolithischen Oxid-Keramik ist vorteilhaft größer als die Dichte der oxidischen Faserverbundkeramik. Die Dichte der unporösen monolithischen Oxid-Keramik beträgt vorteilhaft zwischen 1000 $\frac{kg}{m^3}$ und 7000 $\frac{kg}{m^3}$, insbesondere zwischen 2000 $\frac{kg}{m^3}$ und 5000 $\frac{kg}{m^3}$, beispielsweise 2800 $\frac{kg}{m^3}$ für Mullit (ca. 70% Aluminiumoxid) oder 3700 $\frac{kg}{m^3}$ für Aluminiumoxid mit einer Reinheit > 99,7%. Die Dichte der Schicht aus Faserverbundkeramik beträgt zwischen 500

$\frac{kg}{m^3}$ und $3000 \frac{kg}{m^3}$. Das Verhältnis der Dichten der monolithischen Keramik und der Faserverbundkeramik in der Verbundstruktur beträgt vorteilhaft zwischen 1:1 und 3:1, insbesondere zwischen 1:1 und 2:1.

- 5 Der materialabhängige Elastizitätsmodul der unporösen monolithischen Oxid-Keramik ist vorteilhaft größer als der Elastizitätsmodul der oxidischen Faserverbundkeramik. Der Elastizitätsmodul der unporösen monolithischen Oxid-Keramik beträgt vorteilhaft zwischen 100 GPa und 500 GPa, insbesondere zwischen 150 GPa und 400 GPa, beispielsweise 150 GPa für Mullit (ca. 70% Aluminiumoxid) oder 380 GPa für Aluminiumoxid mit einer Reinheit > 99,7%. Der Elastizitätsmodul der Schicht aus Faserverbundkeramik beträgt zwischen 40 GPa und 200 GPa. Diese Werte gelten bei 25°C. Das Verhältnis der Elastizitätsmoduln der monolithischen Keramik und der Faserverbundkeramik in der Verbundstruktur beträgt vorteilhaft zwischen 1:1 und 5:1, insbesondere zwischen 1:1 und 3:1.
- 10 15 Der materialabhängige Wärmeleitfähigkeitskoeffizient der unporösen monolithischen Oxid-Keramik ist vorteilhaft größer als der Wärmeleitfähigkeitskoeffizient der oxidischen Faserverbundkeramik. Der Wärmeleitfähigkeitskoeffizient der unporösen monolithischen Oxid-Keramik beträgt vorteilhaft zwischen $1 \frac{W}{m \cdot K}$ und $50 \frac{W}{m \cdot K}$, insbesondere zwischen $2 \frac{W}{m \cdot K}$ und $40 \frac{W}{m \cdot K}$, beispielsweise $6 \frac{W}{m \cdot K}$ für Mullit (ca. 70% Aluminiumoxid) oder $30 \frac{W}{m \cdot K}$ für Aluminiumoxid mit einer Reinheit > 99,7%. Der Wärmeleitfähigkeitskoeffizient der Schicht aus Faserverbundkeramik beträgt zwischen $0,5 \frac{W}{m \cdot K}$ und $10 \frac{W}{m \cdot K}$, bevorzugt zwischen $1 \frac{W}{m \cdot K}$ und $5 \frac{W}{m \cdot K}$. Diese Werte gelten bei 25°C. Das Verhältnis der Wärmeleitfähigkeitskoeffizienten der monolithischen Keramik und der Faserverbundkeramik in der Verbundstruktur beträgt vorteilhaft zwischen 1:1 und 10:1, insbesondere zwischen 1:1 und 5:1
- 20 25

Der Druckreaktor ist für folgende Druckbereiche ausgelegt; vorteilhaft 0,1 bar_{abs} – 100 bar_{abs}, bevorzugt 1 bar_{abs} – 70 bar_{abs}, weiter bevorzugt 1,5 bar_{abs} – 50 bar_{abs}, insbesondere 5 bar_{abs} – 30 bar_{abs}.

- 30 Die Druckdifferenz zwischen der Reaktionskammer und der Heizkammer beträgt vorteilhaft von 0 bar bis 100 bar, bevorzugt von 0 bar und 70 bar, weiter bevorzugt von 0 bar bis 50 bar, insbesondere von 0 bar bis 30 bar.

- 35 Der Wärmedurchgangskoeffizient des mehrschichtigen Verbundrohres ist vorteilhaft > $500 \frac{W}{m^2 K}$, bevorzugt > $1000 \frac{W}{m^2 K}$, weiter bevorzugt > $2000 \frac{W}{m^2 K}$, insbesondere > $3000 \frac{W}{m^2 K}$. Die Vorgehensweise zur Bestimmung des Wärmedurchgangskoeffizienten ist dem Fachmann bekannt (Kapitel Cb: Wärmedurchgang, VDI-Wärmeatlas, 8. Auflage, 1997). Gemäß dieser Definition gilt:

$$40 \quad k_{loc} = \frac{1}{R_w \cdot A}, \text{ wobei} \\ R_w = \sum_{j=1}^n \left(\frac{\delta}{\lambda \cdot A_m} \right)_j \\ A_{m,j} = \left(\frac{A_1 - A_2}{\ln_{A_2}^{A_1}} \right)_j$$

Dabei bedeuten die Symbole:

R_w : Wärmedurchgangswiderstand einer mehrschichtigen zylindrischen Wand in $\frac{K}{\frac{W}{m^2 K}}$,
 k_{loc} : Wärmedurchgangskoeffizient einer mehrschichtigen zylindrischen Wand in $\frac{W}{m^2 K}$,
 A : Zylindrische Mantelfläche in m^2 ,

- 5 λ : Wärmeleitfähigkeitskoeffizient einer homogenen Schicht in $\frac{W}{m K}$,
 δ : Dicke einer homogenen Schicht in m ,
 n : Anzahl der Schichten einer mehrschichtigen zylindrischen Wand,
die Indizes:
1: Innenseite einer zylindrischen Schicht,
10 2: Außenseite einer zylindrischen Schicht,
 m : Mittlere Fläche

Das erfindungsgemäße mehrschichtige Verbundrohr kann über seine Länge einen variablen Querschnitt und eine variable Wandstärke haben. Beispielsweise kann das mehrschichtige Verbundrohr in Strömungsrichtung der Gases trichterförmig zu- oder abnehmen, wobei ein in Strömungsrichtung enger werdenden Querschnitt vorteilhaft für Festbetten ist und ein weiter werdenden Querschnitt vorteilhaft für Wirbelschichten.

- 20 An den zwei Enden des mehrschichtigen Verbundrohres kann der Randbereich der äußeren Schicht vorteilhaft versiegelt sein. Die versiegelten Enden dienen als Übergänge zur gasdichten Verbindung des Verbundrohres mit metallischen gasführenden Leitungen, Verteilern, Sammlern oder Durchführungen durch die Hülle der umgebenden Heizkammer.

Als unporöse monolithische Oxid-Keramik können alle dem Fachmann bekannten oxidischen Keramiken verwendet werden, insbesondere analog dem Informationszentrum Technische Keramik (IZTK): Brevier technische Keramik. Fahner Verlag, Lauf (2003). Bevorzugt sind unporöse monolithische Oxid-Keramiken mit mindestens 99 Gew-% Al_2O_3 und/oder Mullit. Als unporöse Keramik können insbesondere Haldenwanger Pythagoras 1800Z™ (Mullit), Alsint 99,7™ oder Friatec Degussit® AL23 (Aluminiumoxid) zum Einsatz kommen.

- 30 Die Faserverbundwerkstoffe sind charakterisiert durch eine Matrix aus keramischen Partikeln zwischen die keramische Fasern, insbesondere Langfasern, als Wickelkörper oder als Textil eingebettet sind. Es wird von faserverstärkter Keramik, Verbundkeramik oder auch Faserkeramik gesprochen. Matrix und Faser können dabei im Prinzip aus allen bekannten keramischen Werkstoffen bestehen, wobei in diesem Zusammenhang auch Kohlenstoff als keramischer Werkstoff behandelt wird.

Unter „oxidischer Faserverbundkeramik“ wird eine Matrix aus oxidischen keramischen Partikeln verstanden, die keramische, oxidische und/oder nicht-oxidische Fasern, enthält.

- 40 Bevorzugte Oxide der Fasern und/oder der Matrix sind Oxide eines Elementes aus der Gruppe: Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Seltene Erden, Th, U, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co, Ni, Zn,

B, Al, Ga, Si, Ge, Sn, Li, Na, K, Rb, Cs, Re, Ru, Os, Ir, Pt, Rh, Pd, Cu, Ag, Au, Cd, in, Ti, Pb, P, As, Sb, Bi, S, Se, Te, sowie Mischungen dieser Oxide.

Die Mischungen sind sowohl als Material für die Faser als auch für die Matrix vorteilhaft geeignet. Faser und Matrix müssen generell nicht aus demselben Material sein.

Grundsätzlich sind nicht nur binäre, sondern auch tertiäre und höhere Mischungen geeignet und von Bedeutung. In einer Mischung können die einzelnen Bestandteile in gleicher molarer Menge vorkommen, vorteilhaft sind aber Mischungen mit stark unterschiedlicher Konzentration der einzelnen Bestandteile der Mischung, bis hin zu Dotierungen, bei denen eine Komponente in Konzentrationen von < 1 % vorkommt.

Besonders vorteilhaft sind folgende Mischungen: Binäre und ternäre Mischungen aus Aluminiumoxid, Zirkoniumoxid und Yttriumoxid (z.B. Zirkoniumoxidverstärktes Aluminiumoxid); Mischungen aus Siliziumcarbid und Aluminiumoxid; Mischungen aus Aluminiumoxid und Magnesiumoxid (MgO-Spinell); Mischungen aus Aluminiumoxid und Siliziumoxid (Mullit); Mischung aus Aluminium- und Magnesiumsilikate, Ternäre Mischung aus Aluminiumoxid, Siliziumoxid und Magnesiumoxid (Cordierit); Steatit (Magnesiumsilikat); Zirkonoxid-verstärktes Aluminiumoxid; Stabilisiertes Zirkoniumoxid (ZrO_2): Stabilisatoren in Form von Magnesiumoxid (MgO), Calciumoxid (CaO) oder Yttriumoxid (Y_2O_3), gegebenenfalls kommen auch Ceroxid (CeO_2), Scandiumoxid (ScO_3) oder Ytterbiumoxid (YbO_3) als Stabilisatoren zum Einsatz; ferner Aluminiumtitantat (stöchiometrische Mischung von Aluminiumoxid und Titanoxid); Siliziumnitrid und Aluminiumoxid (Siliziumaluminiumoxinitride SIALON).

Als zirkoniumoxidverstärktes Aluminiumoxid wird vorteilhaft Al_2O_3 mit 10 bis 20 Mol-% ZrO_2 eingesetzt. Zur Stabilisierung von ZrO_2 kann vorteilhaft 10 bis 20 Mol-% CaO, bevorzugt 16 Mol-%, 10 bis 20 Mol-% MgO, bevorzugt 16, oder 5 bis 10 Mol-% Y_2O_3 , bevorzugt 8 Mol-% ("vollstabilisiertes Zirkonoxid") oder 1 bis 5 Mol-% Y_2O_3 , bevorzugt 4 Mol-% ("teilstabilisiertes Zirkonoxid") verwendet werden. Als ternäre Mischung sind z.B. 80% Al_2O_3 , 18,4% ZrO_2 und 1,6% Y_2O_3 vorteilhaft.

Neben den genannten Materialien (Mischungen und Einzelbestandteile) sind auch Fasern aus Basalt, Bornitrid, Wolframcarbid, Aluminiumnitrid, Titandioxid, Bariumtitanat, Bleizirkonattitanat und/oder Borcarbid in oxid-keramischer Matrix denkbar.

Um eine gewünschte Armierung durch die zumindest zwei Schichten zu erzielen, können die Fasern des faserverstärkten Kohlenstoffs radial umlaufend und/oder sich kreuzend auf der ersten Schicht der unporösen Keramik angeordnet sein.

Als Fasern kommen Verstärkungsfasern in Frage, die in die Klassen oxidische, carbidische, nitridische Fasern bzw. C-Fasern und SiBCN-Fasern fallen. Insbesondere ist vorgesehen, dass

die Fasern des keramischen Verbundwerkstoffes Aluminiumoxid-, Mullit-, Siliziumcarbid-, Zirkonoxid- und/oder Kohlenstoff-Fasern sind. Mullit besteht dabei aus Mischkristallen aus Aluminiumoxid und Siliziumoxid. Bevorzugt ist die Verwendung von Fasern aus Oxidkeramik (Al_2O_3 , SiO_2 , Mullit) oder aus Nichtoxidkeramik (C, SiC).

- 5 Es kommen vorteilhaft kriechbeständige Fasern zum Einsatz, d. h. Fasern, die im Kriechbereich - im Temperaturbereich bis 1400 °C - keine oder minimale zeitliche Zunahme der bleibenden Verformung, also der Kriechdehnung zeigen. Die Firma 3M gibt für die NEXTEL-Fasern folgende Grenztemperaturen an für die bleibende Dehnung von 1 % nach 1000 h unter Zugbelastung von 70 MPa an: NEXTEL 440: 875 °C, NEXTEL 550 und NEXTEL 610: 1010 °C, NEXTEL 10 720: 1120 °C an (Referenz: Nextel™ Ceramic Textiles Technical Notebook, 3M, 2004).

- Die Fasern haben vorteilhaft einen Durchmesser zwischen 10 und 12 μm . Sie sind vorteilhaft miteinander - üblicherweise mit Leinwand- oder Satinbindung - zu Textilbahnen verwoben, zu 15 Schläuchen gestrickt oder als Faserbündel um eine Form gewickelt. Zur Herstellung des keramischen Verbundsystems werden die Faserbündel oder -gewebe beispielsweise mit einem Schlicker, der die Komponenten der späteren keramischen Matrix, vorteilhaft Al_2O_3 oder Mullit, enthält, infiltriert (Schmücker, M. (2007), Faserverstärkte oxidkeramische Werkstoffe, Materialwissenschaft und Werkstofftechnik, 38(9), 698-704). Durch Wärmebehandlung bei > 700 °C 20 entsteht schließlich eine hochfeste Verbundstruktur aus den Keramikfasern und der keramischen Matrix mit einer Zugfestigkeit von vorteilhaft > 50 MPa, bevorzugt > 70 MPa, weiter bevorzugt > 100MPa, insbesondere > 120MPa.

- Bevorzugter Weise wird als keramischer Faserverbundwerkstoff SiC/Al_2O_3 , $SiC/Mullit$, C/Al_2O_3 , 25 $C/Mullit$, Al_2O_3/Al_2O_3 , $Al_2O_3/Mullit$, $Mullit/Al_2O_3$ und/oder $Mullit/Mullit$ eingesetzt. Dabei bezeichnet das Material vor dem Schrägstrich den Fasertyp und das Material nach dem Schrägstrich den Matrixtyp. Als Matrixsystem für die keramische Faserverbundstruktur können auch Siloxane, Si- Precursoren und unterschiedlichste Oxide, wie zum Beispiel auch Zirkonoxid, eingesetzt werden. Bevorzugt enthält der keramische Faserverbundwerkstoff mindestens 99 Gew-% 30 Al_2O_3 und/oder Mullit.

- In der vorliegenden Erfindung werden bevorzugt Faserverbundwerkstoffe auf der Basis oxidkeramischer Fasern, beispielsweise 3M™ NEXTEL™ 312, NEXTEL™ 440, NEXTEL™ 550, NEXTEL™ 35 610 oder NEXTEL™ 720 eingesetzt. Besonders bevorzugt ist die Verwendung von NEXTEL 610 und / oder NEXTEL 720.

- Die Matrix weist einen Füllgrad an Fasern (Volumenanteil der Fasern in der Verbundstruktur) von 20 bis 40 % auf, der gesamte Feststoffgehalt der Verbundstruktur beträgt zwischen 50 und 40 80 %. Faserverbundkeramiken auf Basis oxidischer keramischer Fasern sind chemisch beständig in oxidierender und in reduzierender Gasatmosphäre (d. h. keine Gewichtsänderung nach Lagerung in Luft bei 1200 °C über 15h (Referenz: Nextel™ Ceramic Textiles Technical Notebook, 3M, 2004)) und thermisch beständig bis über 1300 °C. Faserverbundkeramiken besitzen

ein quasi duktiles Verformungsverhalten. Damit sind sie temperaturwechselbeständig und besitzen ein quasi zähes Bruchverhalten. So kündigt sich das Versagen eines Bauteils an, bevor es bricht.

- 5 Der Faserverbundwerkstoff weist vorteilhaft eine Porosität von 20 % bis 50 % auf; sie ist demnach nicht gasdicht gemäß Definition in DIN 623-2.

Der Faserverbundwerkstoff weist vorteilhaft eine Langleinsatztemperatur von bis zu 1500 °C, bevorzugt bis zu 1400 °C, besonders bevorzugt bis zu 1300 °C auf.

- 10 Der Faserverbundwerkstoff weist vorteilhaft eine Festigkeit > 50 MPa, bevorzugt > 70 MPa, besonders bevorzugt > 100 MPa, insbesondere > 120 MPa auf.

- 15 Der Faserverbundwerkstoff weist vorteilhaft eine Streckgrenze elastischer Verformung von 0,2 bis 1 % auf.

Der Faserverbundwerkstoff weist vorteilhaft eine Temperaturwechselbeständigkeit gemäß DIN EN 993-11 auf.

- 20 Der Faserverbundwerkstoff weist vorteilhaft einen thermischen Wärmeausdehnungskoeffizient [ppm/K] von 4 bis 8,5 auf.

Der Faserverbundwerkstoff weist vorteilhaft eine thermische Leitfähigkeit von 0,5 bis $5 \frac{W}{m \cdot K}$ auf.

- 25 Der keramische Faserverbundwerkstoff kann durch CVI (Chemical Vapour Infiltration) - Verfahren, Pyrolyse, insbesondere LPI (Liquid Polymer Infiltration) -Verfahren oder durch chemische Reaktion wie LSI (Liquid Silicon Infiltration) -Verfahren hergestellt werden.

- 30 Die Versiegelung beider Enden oder eines Endes des mehrschichtigen Verbundrohres kann auf vielfache Art und Weise durchgeführt werden:

Beispielsweise kann durch Infiltration oder Beschichtung der äußeren Schicht oder der inneren Schicht aus Faserverbundkeramik oder unporöser monolithischer Keramik mit einem Polymer, einer unporösen Keramik, Pyrokohlenstoff und/oder einem Metall (Figur 1 a und Figur 3 a) eine Versiegelung erreicht werden. Die versiegelten Bereiche dienen als Dichtflächen. Diese Variante kann bis zu einem Temperaturbereich von < 400 °C eingesetzt werden. Vorteilhaft wird

35 das Verbundrohr lediglich im Randbereich zu dem metallischen Verbindungsstück beschichtet. „Randbereich“ bedeutet der letzte Abschnitt vor dem Übergang zu einem anderen Werkstoff, bevorzugt zu einem metallischen Werkstoff, mit einer Länge entsprechend dem 0,05- bis 10-

fachem Innendurchmesser des Verbundrohres, bevorzugt entsprechend dem 0,1- bis 5-fachem 40 Innendurchmesser, insbesondere entsprechend dem 0,2- bis 2-fachem Innendurchmesser. Die Dicke der Imprägnierung entspricht vorteilhaft der kompletten Schichtdicke der Faserverbundkeramik im Randbereich. Die Verfahren zur Imprägnierung sind dem Fachmann bekannt.

Die vorliegende Erfindung umfasst demnach ein mehrschichtiges Verbundrohr beinhaltend mindestens zwei Schichten, eine Schicht aus unporöser monolithischer Keramik, bevorzugt Oxid-Keramik, und eine Schicht aus Faserverbundkeramik, bevorzugt oxidischer Faserverbundkeramik, wobei die äußere Schicht des Verbundrohres im Randbereich vor dem Übergang zu einem

- 5 anderen Werkstoff, bevorzugt metallischen Werkstoff, mit Polymer, unporöser Keramik, (Pyro-)Kohlenstoff und/oder metallischem Werkstoff imprägniert oder beschichtet ist.

Eine andere Möglichkeit der Versiegelung besteht vorteilhaft in dem Anbringen einer Hülse aus Metall an den Randbereich des mehrschichtigen Verbundrohres, die bereichsweise mit Hilfe ei-

- 10 nes Überlappstoßes (5), wie in der Figur 1b ersichtlich, zwischen der inneren und der äußeren Schicht angeordnet ist (Figur 1b). Vorteilhaft enthält die Hülse aus Metall einen oder mehrere der folgenden Werkstoffe: Chrom, Titan, Molybdän, Nickelstahl 47Ni, Legierung 80Pt20Ir, Legierung 1.3981, Legierung 1.3917 oder ein Trimetall Kupfer / Invar / Kupfer. Vorteilhaft liegt das Verhältnis der Länge des Überlappstoßes (5) zu dem Innendurchmesser des Verbundrohres im
- 15 Bereich von 0,05 bis 10, bevorzugt von 0,1 bis 5, insbesondere von 0,2 bis 2. In diesem Bereich ist die Hülse aus Metall mit der Außenseite der inneren Schicht gasdicht verbunden mit Fügetechniken, die dem Fachmann bekannt sind (Informationszentrum Technische Keramik (IZTK): Brevier technische Keramik, Fahner Verlag, Lauf (2003)). Die äußere Schicht ist durch eine stoffschlüssige Verbindung mit der Hülse aus Metall verbunden. Vorteilhaft beträgt die Länge
- 20 des keramischen Überlappes, d.h. der Bereich beinhaltend äußere Schicht und metallische Hülse ohne innere Schicht, vom 0,05-fachen bis zum 10-fachen, bevorzugt von 0,1-fachen bis zum 5-fachen, insbesondere von 0,2-fachen bis zum 2-fachen des Innendurchmessers des Verbundrohres.

- 25 Die vorliegende Erfindung umfasst demnach ein mehrschichtiges Verbundrohr beinhaltend mindestens zwei Schichten, eine Schicht aus unporöser monolithischer Keramik, bevorzugt Oxid-Keramik, und eine Schicht aus Faserverbundkeramik, bevorzugt oxidischer Faserverbundkeramik, wobei eine Hülse aus Metall am Ende des Verbundrohres, die bereichsweise zwischen der inneren und der äußeren Schicht liegt, angeordnet ist.

- 30 Folglich umfasst die vorliegende Erfindung ein Verbindungsstück beinhaltend mindestens eine metallische gasführende Leitung, die in Längsrichtung des mehrschichtigen Verbundrohres, d.h. in Strömungsrichtung der Edukte, bereichsweise mit mindestens zwei keramischen Schichten überlappt, wobei zumindest eine keramische Schicht eine unporöse monolithische Keramik, bevorzugt Oxid-Keramik, beinhaltet und zumindest eine andere keramische Schicht eine Faserverbundkeramik, bevorzugt oxidischer Faserverbundkeramik, beinhaltet.

- 40 Folglich umfasst die vorliegende Erfindung eine Sandwichstruktur im Übergangsbereich zwischen metallischem Werkstoff und keramischem Werkstoff beinhaltend eine metallische Schicht, eine unporöse monolithische Keramik-Schicht, bevorzugt Oxid-Keramik, und Faserverbundkeramik-Schicht, bevorzugt oxidische Faserverbundkeramik. Vorteilhaft liegt die metallische Schicht zwischen der inneren und der äußeren keramischen Schicht.

Vorteilhaft umfasst die vorliegende Erfindung ein Verbindungsstück, das einen ersten Rohr-Bereich beinhaltend ein metallisches Rohr, z. B. mindestens eine metallische gasführende Leitung, aufweist, das einen zweiten an den ersten Rohr-Bereich anschließenden Rohr-Bereich

- 5 aufweist, der eine äußere Schicht aus Faserverbundkeramik und eine innere metallische Schicht aufweist und einen dritten an den zweiten Rohr-Bereich anschließenden Rohr-Bereich aufweist, der eine Sandwichstruktur beinhaltend eine metallische Schicht, eine unporöse monolithische Keramik-Schicht und Faserverbundkeramik-Schicht aufweist und einen vierten an den dritten Rohr-Bereich anschließenden Rohr-Bereich aufweist, der ein mehrschichtiges Verbundrohr beinhaltend mindestens zwei Schichten, eine Schicht aus unporöser monolithischer Keramik und eine Schicht aus Faserverbundkeramik, aufweist (Figur 1 b).

Vorteilhaft weist die Sandwichstruktur des Verbindungsstückes eine innere keramische Schicht, eine mittlere metallische Schicht und eine äußere keramische Schicht auf. Vorteilhaft ist die Faserverbundkeramik die äußere keramische Schicht. Vorteilhaft ist die unporöse monolithische Keramik-Schicht die innere Schicht. Alternativ ist die Faserverbundkeramik die innere keramische Schicht. Alternativ ist die unporöse monolithische Keramik-Schicht die äußere Schicht. Bevorzugt ist die Faserverbundkeramik oxidisch. Bevorzugt ist die unporöse monolithische Keramik eine Oxid-Keramik.

- 20 Die Länge des ersten Rohrbereichs ist größer als das 0,05-fache, bevorzugt größer als das 0,1-fache, insbesondere größer als das 0,2-fache des Innendurchmessers des mehrschichtigen Verbundrohres; vorteilhaft ist die Länge des ersten Rohrbereichs kleiner als 50 % der gesamten Länge des Verbundrohres.

- 25 Die Länge des zweiten Rohrbereichs beträgt vom 0,05-fachen bis zum 10-fachen, bevorzugt von 0,1-fachen bis zum 5-fachen, insbesondere von 0,2-fachen bis zum 2-fachen des Innendurchmessers des mehrschichtigen Verbundrohres.

- 30 Die Länge des dritten Rohrbereichs beträgt vom 0,05-fachen bis zum 10-fachen, bevorzugt von 0,1-fachen bis zum 5-fachen, insbesondere von 0,2-fachen bis zum 2-fachen des Innendurchmessers des Verbundrohres.

- 35 Vorteilhaft ist im dritten Rohrbereich die Wandstärke des metallischen Rohres, d.h. des metallischen Überlappes, das 0,01-fache bis 0,5-fache der gesamten Wandstärke, bevorzugt das 0,03-fache bis 0,3-fache der gesamten Wandstärke, insbesondere da 0,05-fache bis 0,1-fache der gesamten Wandstärke.

- 40 Vorteilhaft ist im zweiten Rohrbereich die Wandstärke des keramischen Überlappes, das 0,05-fache bis 0,9-fache der gesamten Wandstärke, bevorzugt das 0,05-fache bis 0,5-fache der gesamten Wandstärke, insbesondere das 0,05-fache bis 0,25-fache der gesamten Wandstärke. Vorteilhaft ist im zweiten Rohrbereich die Wandstärke der Hülse das 0,05-fache bis 0,9-fache

der gesamten Wandstärke, bevorzugt das 0,05-fache bis 0,5-fache der gesamten Wandstärke, insbesondere das 0,05-fache bis 0,025fache der gesamten Wandstärke.

Die Dicke der Schicht aus monolithischer Keramik beträgt vorteilhaft von 0,5 mm bis 45 mm, be-

5 vorzugt von 1 mm bis 25 mm, besonders bevorzugt von 3 mm bis 15 mm. Die Dicke der Schicht aus oxidischer Faserverbundkeramik beträgt vorteilhaft von 0,5 mm bis 5 mm, bevorzugt von 0,5 mm bis 3 mm.

Eine andere Möglichkeit der Versiegelung besteht vorteilhaft in dem Anbringen einer Hülse aus

10 Metall an das Ende des mehrschichtigen Verbundrohres, deren Innen- und Außenfläche be- reichsweise mit der inneren und mit der äußeren Schicht verbunden ist (Figur 1 c). Die Verbin- dung mit der inneren Schicht ist gasdicht ausgeführt mit Fügetechniken, die dem Fachmann be- kannt sind (Informationszentrum Technische Keramik (IZTK): Brevier technische Keramik, Fah- ner Verlag, Lauf (2003)). Die Verbindung mit der äußeren Schicht ist stoffschlüssig.

15 Vorteilhaft umfasst die vorliegende Erfindung ein Verbindungsstück, das einen ersten Rohr-Bereich beinhaltend ein metallisches Rohr, z. B. mindestens eine metallische gasführende Lei- tung, aufweist, das einen zweiten an den ersten Rohr-Bereich anschließenden Rohr-Bereich aufweist, der eine äußere keramische Schicht und eine innere metallische Schicht aufweist und 20 einen dritten an den zweiten Rohr-Bereich anschließenden Rohr-Bereich aufweist, der eine Sandwichstruktur beinhaltend eine innere metallische Schicht, eine mittlere und eine äußere Keramik-Schicht, wobei eine der Keramik-Schichten eine unporöse monolithische Keramik- Schicht und die andere Keramik-Schicht eine Faserverbundkeramik-Schicht aufweist und einen vierten an den dritten Rohr-Bereich anschließenden Rohr-Bereich aufweist, der ein mehrschich- 25 tiges Verbundrohr beinhaltend mindestens zwei Schichten, eine Schicht aus unporöser monoli- thischer Keramik und eine Schicht aus Faserverbundkeramik, aufweist (Figur 1 c).

Vorteilhaft ist die Faserverbundkeramik die äußere keramische Schicht. Vorteilhaft ist die unpo- röse monolithische Keramik-Schicht die innere Schicht. Alternativ ist die Faserverbundkeramik

30 die innere keramische Schicht. Alternativ ist die unporöse monolithische Keramik-Schicht die äußere Schicht. Bevorzugt ist die Faserverbundkeramik oxidisch. Bevorzugt ist die unporöse monolithische Keramik eine Oxid-Keramik.

Die Länge des ersten Rohrbereichs ist größer als das 0,05-fache, bevorzugt größer als das 0,1-

35 fache, insbesondere größer als das 0,2-fache des Innendurchmessers des mehrschichtigen Verbundrohres; vorteilhaft ist die Länge des ersten Rohrbereichs kleiner als 50 % der gesamten Länge des Verbundrohres.

Die Länge des zweiten Rohrbereichs beträgt vom 0,05-fachen bis zum 10-fachen, bevorzugt

40 von 0,1-fachen bis zum 5-fachen, insbesondere von 0,2-fachen bis zum 2-fachen des Innen- durchmessers des mehrschichtigen Verbundrohres.

Die Länge des dritten Rohrbereichs beträgt vom 0,05-fachen bis zum 10-fachen, bevorzugt von 0,1-fachen bis zum 5-fachen, insbesondere von 0,2-fachen bis zum 2-fachen des Innendurchmessers des Verbundrohres.

- 5 Vorteilhaft ist im dritten Rohrbereich die Wandstärke des metallischen Rohres, d. h. des metallischen Überlappes, das 0,01-fache bis 0,5-fache der gesamten Wandstärke, bevorzugt das 0,03-fache bis 0,3-fache der gesamten Wandstärke, insbesondere da 0,05-fache bis 0,1-fache der gesamten Wandstärke.
- 10 Vorteilhaft ist im zweiten Rohrbereich die Wandstärke des keramischen Überlappes, das 0,1-fache bis 0,95-fache der gesamten Wandstärke, bevorzugt das 0,5-fache bis 0,95-fache der gesamten Wandstärke, insbesondere das 0,8-fache bis 0,95-fache der gesamten Wandstärke. Vorteilhaft ist im zweiten Rohrbereich die Wandstärke der Hülse, das 0,05-fache bis 0,9-fache der gesamten Wandstärke, bevorzugt das 0,05-fache bis 0,5-fache der gesamten Wandstärke, insbesondere das 0,05-fache bis 0,2-fache der gesamten Wandstärke.
- 15

Die Dicke der Schicht aus monolithischer Keramik beträgt vorteilhaft von 0,5 mm bis 45 mm, bevorzugt von 1 mm bis 25 mm, besonders bevorzugt von 3 mm bis 15 mm. Die Dicke der Schicht aus oxidischer Faserverbundkeramik beträgt vorteilhaft von 0,5 mm bis 5 mm, bevorzugt von 0,5 mm bis 3 mm.

Vorteilhaft umfasst die vorliegende Erfindung ein Verbindungsstück, das einen ersten Rohr-Bereich beinhaltend ein metallisches Rohr, z. B. mindestens eine metallische gasführende Leitung, aufweist, das einen zweiten an den ersten Rohr-Bereich anschließenden Rohr-Bereich aufweist, der eine Sandwichstruktur beinhaltend eine innere Keramik-Schicht, eine mittlere metallische Schicht und eine äußere Keramik-Schicht, wobei eine der Keramik-Schichten eine unporöse monolithische Keramik-Schicht und die andere Keramik-Schicht eine Faserverbundkeramik-Schicht aufweist und einen dritten an den zweiten Rohr-Bereich anschließenden Rohr-Bereich aufweist, der ein mehrschichtiges Verbundrohr beinhaltend mindestens zwei Schichten, eine Schicht aus unporöser monolithischer Keramik und eine Schicht aus Faserverbundkeramik, aufweist (Figur 3 b).

Vorteilhaft ist die Faserverbundkeramik die innere keramische Schicht. Vorteilhaft ist die unporöse monolithische Keramik-Schicht die äußere Schicht. Alternativ ist die Faserverbundkeramik die äußere keramische Schicht. Alternativ ist die unporöse monolithische Keramik-Schicht die innere Schicht. Bevorzugt ist die Faserverbundkeramik oxidisch. Bevorzugt ist die unporöse monolithische Keramik eine Oxid-Keramik.

Die Länge des zweiten Rohrbereichs beträgt vom 0,05-fachen bis zum 10-fachen, bevorzugt von 0,1-fachen bis zum 5-fachen, insbesondere von 0,2-fachen bis zum 2-fachen des Innendurchmessers des mehrschichtigen Verbundrohres.

Vorteilhaft ist im zweiten Rohrbereich die Wandstärke des metallischen Rohres, d.h. des metallischen Überlappes, das 0,01-fache bis 0,5-fache der gesamten Wandstärke, bevorzugt das 0,03-fache bis 0,3-fache der gesamten Wandstärke, insbesondere das 0,05-fache bis 0,1-fache der gesamten Wandstärke.

- 5 Vorteilhaft ist im zweiten Rohrbereich die Wandstärke des keramischen Überlappes, das 0,1-fache bis 0,95-fache der gesamten Wandstärke, bevorzugt das 0,5-fache bis 0,95-fache der gesamten Wandstärke, insbesondere das 0,8-fache bis 0,95-fache der gesamten Wandstärke.
- 10 Vorteilhaft ist im zweiten Rohrbereich die Wandstärke der Hülse, das 0,05-fache bis 0,9-fache der gesamten Wandstärke, bevorzugt das 0,05-fache bis 0,5-fache der gesamten Wandstärke, insbesondere das 0,05-fache bis 0,2-fache der gesamten Wandstärke.

- 15 Die Dicke der Schicht aus monolithischer Keramik beträgt vorteilhaft von 0,5 mm bis 45 mm, bevorzugt von 1 mm bis 25 mm, besonders bevorzugt von 3 mm bis 15 mm. Die Dicke der Schicht aus oxidischer Faserverbundkeramik beträgt vorteilhaft von 0,5 mm bis 5 mm, bevorzugt von 0,5 mm bis 3 mm.

- 20 Vorteilhaft umfasst die vorliegende Erfindung ein Verbindungsstück, das einen ersten Rohr-Bereich beinhaltend ein metallisches Rohr, z. B. mindestens eine metallische gasführende Leitung, aufweist, das einen zweiten an den ersten Rohr-Bereich anschließenden Rohr-Bereich aufweist, der eine Sandwichstruktur beinhaltend eine innere und eine mittlere Keramik-Schicht und eine äußere metallische Schicht, wobei eine der Keramik-Schichten eine unporöse monolithische Keramik-Schicht und die andere Keramik-Schicht eine Faserverbundkeramik-Schicht aufweist und einen dritten an den zweiten Rohr-Bereich anschließenden Rohr-Bereich aufweist, 25 der ein mehrschichtiges Verbundrohr beinhaltend mindestens zwei Schichten, eine Schicht aus unporöser monolithischer Keramik und eine Schicht aus Faserverbundkeramik, aufweist (Figur 3 c).

- 30 Vorteilhaft ist die Faserverbundkeramik die innere keramische Schicht. Vorteilhaft ist die unporöse monolithische Keramik-Schicht die äußere Schicht. Alternativ ist die Faserverbundkeramik die äußere keramische Schicht. Alternativ ist die unporöse monolithische Keramik-Schicht die innere Schicht. Bevorzugt ist die Faserverbundkeramik oxidisch. Bevorzugt ist die unporöse monolithische Keramik eine Oxid-Keramik.
- 35 Die Länge des zweiten Rohrbereichs beträgt vom 0,05-fachen bis zum 10-fachen, bevorzugt von 0,1-fachen bis zum 5-fachen, insbesondere von 0,2-fachen bis zum 2-fachen des Innen-durchmessers des mehrschichtigen Verbundrohres.

- 40 Vorteilhaft ist im zweiten Rohrbereich die Wandstärke des metallischen Rohres, d.h. des metallischen Überlappes, das 0,01-fache bis 0,5-fache der gesamten Wandstärke, bevorzugt das 0,03-fache bis 0,3-fache der gesamten Wandstärke, insbesondere da 0,05-fache bis 0,1-fache der gesamten Wandstärke.

Vorteilhaft ist im zweiten Rohrbereich die Wandstärke des keramischen Überlappes, das 0,1-fache bis 0,95-fache der gesamten Wandstärke, bevorzugt das 0,5-fache bis 0,95-fache der gesamten Wandstärke, insbesondere da 0,8-fache bis 0,95-fache der gesamten Wandstärke.

5 Vorteilhaft ist im zweiten Rohrbereich die Wandstärke der Hülse, das 0,05-fache bis 0,9-fache der gesamten Wandstärke, bevorzugt das 0,05-fache bis 0,5-fache der gesamten Wandstärke, insbesondere das 0,05-fache bis 0,2-fache der gesamten Wandstärke.

10 Die Dicke der Schicht aus monolithischer Keramik beträgt vorteilhaft von 0,5 mm bis 45 mm, bevorzugt von 1 mm bis 25 mm, besonders bevorzugt von 3 mm bis 15 mm. Die Dicke der Schicht aus oxidischer Faserverbundkeramik beträgt vorteilhaft von 0,5 mm bis 5 mm, bevorzugt von 0,5 mm bis 3 mm.

15 Die Enden des mehrschichtigen Verbundrohres sind vorteilhaft auf ein Temperaturniveau thermostatisiert, das innerhalb der Grenzen der thermischen Beständigkeit der Imprägnierung oder Beschichtung, der Dichtung, der Metall-Keramik-Verbindung und der Metallhülse liegt. Vorteilhafte Bereiche sind: < 1000 °C (Wasserglas), < 500 °C (Löten / Glimmerdichtung), < 400 °C (Löten / Graphit), < 300 °C (Polymerdichtungen Kalrez), < 250 °C (Silikongummi, Viton). Die dafür geeigneten konstruktiven Lösungen und Prozessführungskonzepte sind dem Fachmann bekannt. Der mittlere Bereich, vorteilhaft zwischen 20 % und 99 % der Gesamtlänge, bevorzugt zwischen 50 % und 99 % der Gesamtlänge, insbesondere zwischen 90 % und 99 % der Gesamtlänge, des Verbundrohres ist in einer Heizkammer angeordnet und kann auf Temperaturen bis 1300 °C oder darüber aufgeheizt werden; vorteilhaft 900 °C bis 1700 °C, bevorzugt 1000 °C bis 1600 °C, insbesondere 1100 °C bis 1500 °C.

25 25 Das mehrschichtige Verbundrohr ist typischerweise vertikal angeordnet, an einem Ende fest und am anderen Ende lose gelagert. Vorzugsweise ist es am unteren Ende fest eingespannt und am oberen Ende in axialer Richtung verschiebbar geführt. In dieser Anordnung kann sich das Rohr spannungsfrei thermisch ausdehnen.

30 30 Eine Variante der Lösung besteht aus zwei konzentrischen Rohren (Figur 2). Das innere Rohr weist vorteilhaft einen Rohrinnendurchmesser von 10 mm bis 100 mm, bevorzugt 15 mm bis 50 mm, insbesondere 20 mm bis 30 mm, auf. Das innere Rohr ist vorteilhaft auf beiden Seiten offen und das äußere Rohr vorteilhaft einseitig verschlossen. Das äußere Rohr weist vorteilhaft einen Rohrinnendurchmesser von 20 mm bis 1000 mm, bevorzugt 50 mm bis 800 mm, insbesondere 100 mm bis 500 mm, auf. Am offenen Randbereich sind die Wände des inneren und des äußeren Rohres vorteilhaft versiegelt. Die Hauptreaktionsstrecke befindet sich vorteilhaft im Ringraum zwischen dem Innen- und dem Außenrohr. Dabei können die Reaktanden entweder in den Ringraum eingeleitet und der Produktstrom aus dem Innenrohr abgezogen werden oder umgekehrt. Die Anschlüsse für den Zulauf und den Ablauf befinden sich am offenen Rohrende. Das geschlossene Rohrende kann lose (ohne jede Führung) in den Heizraum ragen und dort ungehindert expandieren. Dadurch können in axialer Richtung keine temperaturinduzierte

Spannungen entstehen. Durch diese Konfiguration wird gewährleistet, dass die mehrschichtigen Verbundrohre nur einseitig, im Kalten eingespannt und abgedichtet werden müssen und am geschlossenen Ende ungehindert die thermische Ausdehnung eingehen können. Die in Figur 1b, Figur 1c und Figur 1d gezeigten Optionen um das offene Ende zu versiegeln, sind auf 5 diese Variante anwendbar.

Die vorliegende Erfindung umfasst somit einen Doppelrohr-Reaktor für endotherme Reaktionen, der dadurch gekennzeichnet ist, dass der Reaktor zwei mehrschichtige Verbundrohre mit einem Wärmedurchgangskoeffizient von $> 500 \text{ W/m}^2/\text{K}$ beinhaltend mindestens jeweils zwei Schichten, eine Schicht aus unporösen monolithischem Keramik und eine Schicht aus Faserverbundkeramik aufweist, wobei das eine Verbundrohr das andere Verbundrohr umschließt und das innere Verbundrohr auf beiden Seiten offen ist und das äußere Rohr einseitig verschlossen ist. 10

Vorteilhaft ist die Faserverbundkeramik die äußere keramische Schicht des mehrschichtigen Verbundrohres beinhaltend zwei konzentrischen Rohre. Vorteilhaft ist die unporöse monolithische Keramik-Schicht die innere Schicht. Alternativ ist die Faserverbundkeramik die innere keramische Schicht. Alternativ ist die unporöse monolithische Keramik-Schicht die äußere Schicht. Bevorzugt ist die Faserverbundkeramik oxidisch. Bevorzugt ist die unporöse monolithische Keramik eine Oxid-Keramik. 15

20 Durch den doppelschichtigen Aufbau kann die Dichtigkeit und Temperaturbeständigkeit eines Rohres aus monolithischer unporöser Keramik mit dem gutmütigen Versagensverhalten der Faserverbundkeramik („Riss vor Bruch“) kombiniert werden. Die erfindungsgemäße Vorrichtung mit versiegelten Randbereichen ermöglicht die gasdichte Anbindung der mehrschichtigen Verbundrohre an die konventionell ausgeführte Peripherie.

Vorteilhaft werden die erfindungsgemäßen keramischen mehrschichtigen Verbundrohre für folgende Prozesse eingesetzt:

- Herstellung von Synthesegas durch Reformierung von Kohlenwasserstoffen mit Wasserdampf und / oder CO_2 .
- Koppelproduktion von Wasserstoff und Pyrolyse-Kohlenstoff durch die Pyrolyse von Kohlenwasserstoffen.
- Herstellung von Blausäure aus Methan und Ammoniak (Degussa) oder aus Propan und Ammoniak.
- Herstellung von Olefinen durch Wasserdampfspaltung von Kohlenwasserstoffen (Naphtha, Ethan, Propan).
- Kupplung von Methan zu Ethylen, Acetylen und zu Benzol.

40 Vorteilhaft werden die erfindungsgemäßen keramischen Verbundrohre als Reaktionsrohre in folgenden Anwendungen eingesetzt:

- Reaktoren mit axialer Temperaturkontrolle, wie
 - Wirbelschichtreaktoren,

- Rohrbündelreaktoren,
- Reformer- und Spaltöfen.
- Strahlrohre, Flammrohre.
- Gegenstromreaktoren.
- 5 • Membranreaktoren.
- Drehrohre für Drehrohröfen.

Weitere Ziele, Merkmale, Vorteile und Anwendungsmöglichkeiten ergeben sich aus der nachfolgenden Figuren. Dabei bilden alle beschriebenen und/oder bildlich dargestellten Merkmale für 10 sich oder in beliebiger Kombination den Gegenstand der vorliegenden Erfindung, auch unabhängig von ihrer Zusammenfassung in den Ansprüchen oder deren Rückbeziehung.
Es zeigen:

- 15 Figur 1a eine schematische Darstellung eines gasdichten mehrschichtigen Verbindrohres mit variablen Durchmesser,
- Figur 1b/1c/1d eine schematische Darstellung der Verbindungsstücke
- 20 Figur 2 eine schematische Darstellung einer Variante der Lösung besteht aus zwei konzentrischen Rohren
- Figur 3a eine schematische Darstellung eines gasdichten mehrschichtigen Sandwichrohres mit variablen Durchmesser,
- 25 Figur 3b/3c eine schematische Darstellung der Verbindungsstücke

Folgende Abkürzungen werden verwendet:

- 1: Unporöse monolithische Keramik
- 30 2: Faserverbundkeramik
- 3: Versiegelter Bereich in der Faserverbundkeramik
- 4: Metallstutzen
- 5: Überlappstoß zwischen dem Metallstutzen und der unporösen monolithischen Keramik

35 Beispiel 1 (Gegenbeispiel)

Der Prüfling war ein Rohr mit einer monolithischen Wand aus dichtem Korund (Produkt von Friatec mit der Produktnummer 122-11035-0) mit folgenden Abmessungen (Außendurchmesser x Innendurchmesser x Länge): 35mm x 29mm x 64mm. Der Wärmedurchgangskoeffizient der Rohrwand betrug, bezogen auf die Innenseite der Wand: $k_{loc} = 9200$ (W/m²/K). Das Rohr wurde 40 der Flamme eines Schweißbrenners ausgesetzt. Der Schweißbrenner wurde mit Acetylen und Sauerstoff versorgt und mit einem Schweißeinsatz Typ Gr3, A, 6-9, S2,5bar ausgestattet. Die Flamme war neutral eingestellt mit einem stöchiometrischen Verhältnis $\lambda=1,15$ Luft/Acetylen.

Die Brennerspitze wurde in einem Abstand von 50mm senkrecht auf die Rohrwand gerichtet. Nach ca. 3 Sekunden brach das Rohr. Damit war der Test beendet. Dieser Test bestätigte die Thermoschockempfindlichkeit monolithischer Keramiken.

5 Beispiel 2

Der Prüfling war ein Rohr mit einer zweischichtigen Wand. Die Wand des Kernrohrs bestand aus dichtem monolithischem Korund (Produkt von Friatec mit der Produktnummer 122-11035-0) mit folgenden Abmessungen (Außendurchmesser x Innendurchmesser x Länge): 35mm x 29mm x 64mm. Das Kernrohr war umwickelt mit einer Schicht aus Faserverbundkeramik (Keramikblech Typ FW12) mit einer Schichtdicke von ca. 1mm. Der Wärmedurchgangskoeffizient der Rohrwand betrug, bezogen auf die Innenseite der Wand: $k_{loc} = 3120$ (W/m²/K). Das Rohr wurde der Flamme eines Schweißbrenners ausgesetzt. Der Schweißbrenner wurde mit Acetylen und Sauerstoff versorgt und mit einem Schweißeinsatz Typ Gr3, A, 6-9, S2,5bar ausgestattet. Die Flamme war neutral eingestellt mit einem stöchiometrischen Verhältnis $\lambda=1,15$ Luft/Acetylen.

10 15 Die Brennerspitze wurde in einem Abstand von 50mm senkrecht auf die Rohrwand gerichtet. Dabei bildete sich innerhalb 4 Sekunden auf der Außenwand des Rohres ein weiß glühender Fleck mit einer Länge von ca. 25mm ($T > 1300^\circ\text{C}$). Die Flamme wurde nach 20 Sekunden vom Rohr weggenommen und 30 Sekunden später wieder für 20 Sekunden auf das Rohr gerichtet. Das Rohr überstand diesen Thermoschock unbeschädigt.

Patentansprüche

1. Mehrschichtiges Verbundrohr mit einem Wärmedurchgangskoeffizient von > 500 W/m²/K beinhaltend mindestens zwei Schichten, eine Schicht aus unporösen monolithischem Oxid-Keramik und eine Schicht aus oxischer Faserverbundkeramik.
5
2. Mehrschichtiges Verbundrohr nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die gesamte Wandstärke aus mindestens zwei Schichten 0,5 mm bis 50 mm beträgt.
10
3. Mehrschichtiges Verbrundrohr nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Rohrinnendurchmesser des Verbundrohres 20 mm bis 1000 mm beträgt.
15
4. Mehrschichtiges Verbundrohr nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Verbundrohr eine offene Porosität von ε < 5 % aufweist.
20
5. Mehrschichtiges Verbundrohr nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Dicke der Schicht aus Faserverbundkeramik weniger als 25 % der gesamten Wandstärke beträgt.
25
6. Mehrschichtiges Verbundrohr nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Elastizitätsmodul der unporösen monolithischen Oxid-Keramik größer ist als der Elastizitätsmodul der oxidischen Faserverbundkeramik.
30
7. Mehrschichtiges Verbundrohr nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Wärmeleitfähigkeitskoeffizient der unporösen monolithischen Oxid-Keramik größer ist als der Wärmeleitfähigkeitskoeffizient der oxidischen Faserverbundkeramik.
35
8. Mehrschichtiges Verbundrohr nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass als oxidische Faserverbundkeramik SiC/Al₂O₃, SiC/Mullit, C/Al₂O₃, C/Mullit, Al₂O₃/Al₂O₃, Al₂O₃/Mullit, Mullit/Al₂O₃ und/oder Mullit/Mullit eingesetzt wird.
40
9. Doppelrohr-Reaktor für endotherme Reaktionen, dadurch gekennzeichnet, dass der Reaktor zwei mehrschichtige Verbundrohre mit einem Wärmedurchgangskoeffizient von > 500 W/m²/K beinhaltend mindestens zwei Schichten, eine Schicht aus unporöser monolithischer Keramik und eine Schicht aus Faserverbundkeramik, aufweist, wobei das eine Verbundrohr das andere Verbundrohr umschließt und das innere Verbundrohr auf beiden Seiten offen ist und das äußere Rohr einseitig verschlossen ist.
45
10. Mehrschichtiges Verbindungsstück, dadurch gekennzeichnet, dass eine Schicht eines mehrschichtigen Verbundrohres mit einem Wärmedurchgangskoeffizient von > 500 W/m²/K

beinhaltend mindestens zwei Schichten, eine Schicht aus unporösen monolithischem Keramik und eine Schicht aus Faserverbundkeramik, im Randbereich vor dem Übergang zu einem anderen Werkstoff mit Polymer, einer unporösen Keramik, Pyrokohlenstoff und/oder metallischem Werkstoff imprägniert oder beschichtet ist.

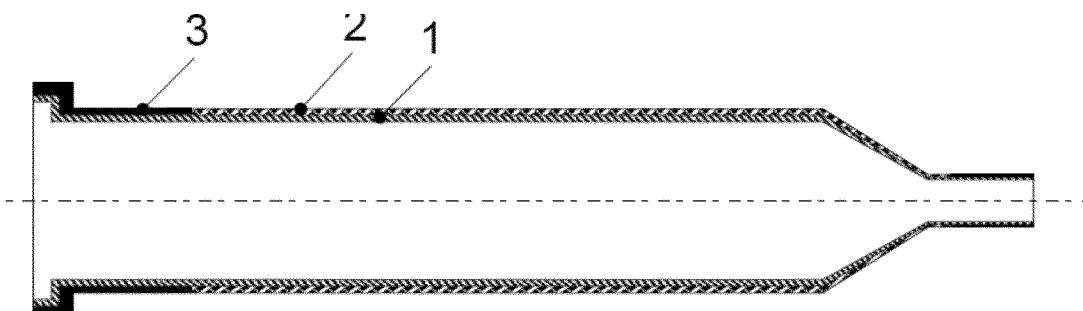
- 5 11. Mehrschichtiges Verbindungsstück beinhaltend mindestens eine metallische gasführende Leitung, die in Längsrichtung bereichsweise mit mindestens einer Schicht eines mehrschichtigen Verbundrohres mit einem Wärmedurchgangskoeffizient von $> 500 \text{ W/m}^2/\text{K}$ beinhaltend mindestens zwei Schichten, eine Schicht aus unporöser monolithischer Keramik und eine Schicht aus Faserverbundkeramik, überlappt.
- 10 12. Mehrschichtiges Verbindungsstück nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass das Verbindungsstück einen ersten Rohr-Bereich beinhaltend mindestens eine metallische gasführende Leitung, einen zweiten an den ersten Rohr-Bereich anschließenden Rohr-Bereich 15 aufweist, der eine äußere Schicht aus Faserverbundkeramik und eine innere metallische Schicht aufweist oder eine äußere keramische Schicht und eine innere metallische Schicht aufweist und einen dritten an den zweiten Rohr-Bereich anschließenden Rohr-Bereich aufweist, der eine Sandwichstruktur beinhaltend eine metallische Schicht, eine unporöse monolithische Keramik-Schicht und Faserverbundkeramik-Schicht aufweist und einen vierten 20 an den dritten Rohr-Bereich anschließenden Rohr-Bereich aufweist, der ein Verbundrohr beinhaltend mindestens zwei Schichten, eine Schicht aus unporöser monolithischer Keramik und eine Schicht aus Faserverbundkeramik, aufweist.
- 25 13. Mehrschichtiges Verbindungsstück nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass das Verbindungsstück einen ersten Rohr-Bereich beinhaltend mindestens eine metallische gasführende Leitung, einen zweiten an den ersten Rohr-Bereich anschließenden Rohr-Bereich aufweist, der eine Sandwichstruktur beinhaltend eine innere Keramik-Schicht, eine mittlere metallische Schicht und eine äußere Keramik-Schicht oder beinhaltend eine innere und eine mittlere Keramik-Schicht und eine äußere metallische Schicht, wobei eine der Keramik-Schichten eine unporöse monolithische Keramik-Schicht und die andere Keramik-Schicht eine Faserverbundkeramik-Schicht aufweist, und einen dritten an den zweiten Rohr-Bereich anschließenden Rohr-Bereich aufweist, der ein Verbundrohr beinhaltend mindestens zwei Schichten, eine Schicht aus unporöser monolithischer Keramik und eine Schicht aus Faserverbundkeramik, aufweist.
- 30 35 .
14. Mehrschichtiges Verbindungsstück nach mindestens einem der Ansprüche 11 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Faserverbundkeramik oxidisch und die unporöse monolithische Keramik eine Oxid-Keramik ist.
- 40 15. Verwendung des mehrschichtigen Verbundrohres nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8 bei der Herstellung von Synthesegas durch Reformierung von Kohlenwasserstoffen

25

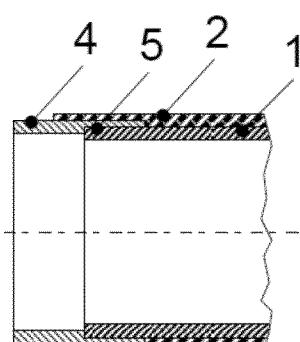
mit Wasserdampf und / oder Kohlenstoffdioxid, Koppelproduktion von Wasserstoff und Pyrolyse-Kohlenstoff durch die Pyrolyse von Kohlenwasserstoffen, Herstellung von Blausäure aus Methan und Ammoniak oder aus Propan und Ammoniak, Herstellung von Olefinen durch Wasserdampfspaltung von Kohlenwasserstoffen und/oder Kupplung von Methan zu Ethylen, Acetylen und zu Benzol.

- 5
16. Verwendung des mehrschichtigen Verbundrohres nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8 als Reaktionsrohre in Reaktoren mit axialer Temperaturkontrolle, Gegenstromreaktoren, Membranreaktoren, Strahlrohre, Flammrohre, und/oder Drehrohre für Drehrohröfen.

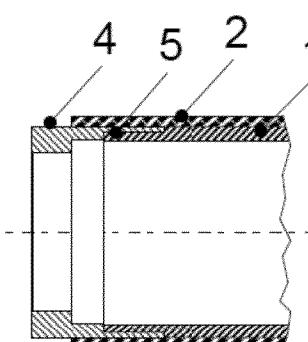
Fig. 1



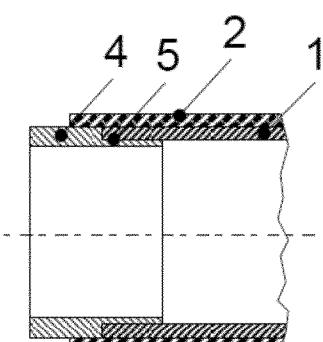
Figur 1a



Figur 1b

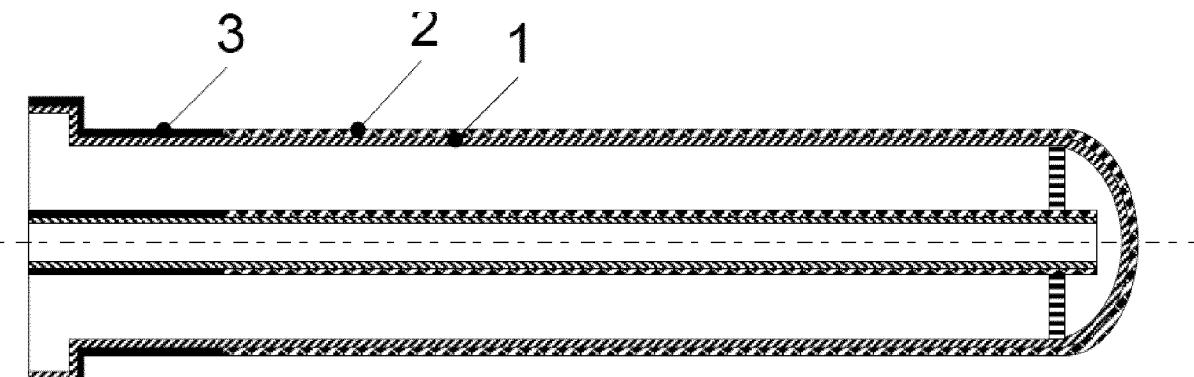


Figur 1c



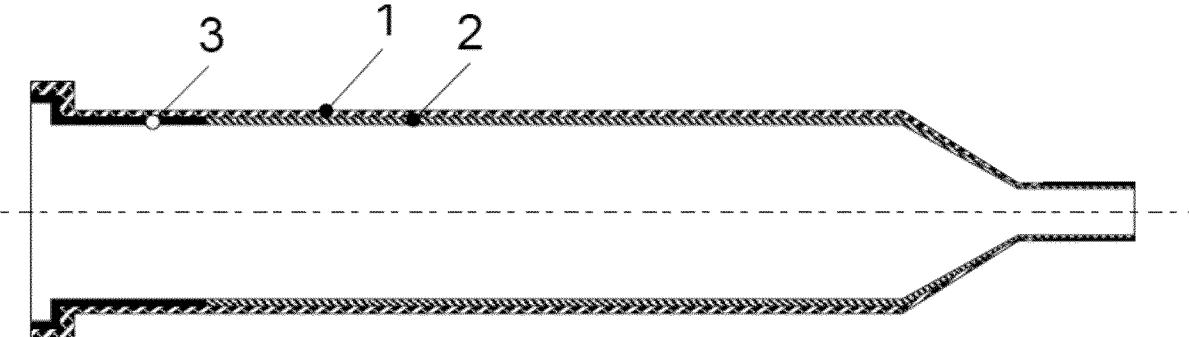
Figur 1d

Fig. 2

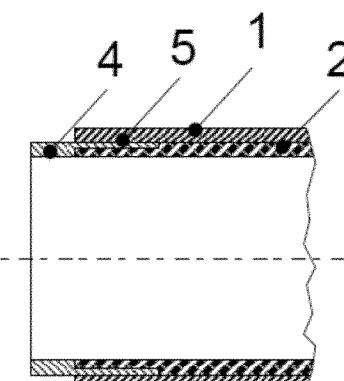


Figur 2

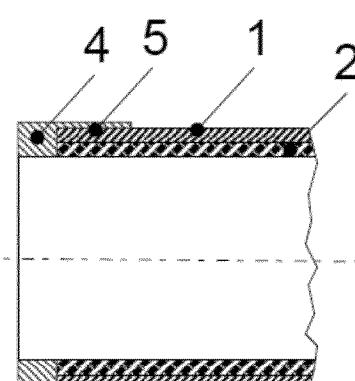
Fig. 3



Figur 3a



Figur 3b



Figur 3c

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2016/060711

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C04B37/00 F16L9/10 F16L13/007
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C04B F16L B32B B01D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, COMPENDEX, INSPEC

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 2015/078505 A1 (XU PENG [US] ET AL) 19 March 2015 (2015-03-19) paragraph [0042] - paragraph [0043]; example 1 -----	3-5,15, 16
X	JP 2003 053166 A (NOK CORP) 25 February 2003 (2003-02-25)	1,2,6-8
Y	example 1 -----	3-5,15, 16
A	US 2012/003128 A1 (HIS CHRISTIAN [FR] ET AL) 5 January 2012 (2012-01-05) claim 1; figures 1,2 ----- -/-	1-8

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 5 July 2016	Date of mailing of the international search report 12/09/2016
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Raming, Tomas

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2016/060711

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	Anonymous: "Fine Ceramics Offer a Wide Range of Thermal Conductivity", Fine Ceramics World , 2 September 2009 (2009-09-02), XP002759454, Retrieved from the Internet: URL: http://global.kyocera.com/fcworld/charact/heat/thermalcond.html [retrieved on 2016-07-04] the whole document -----	1-8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2016/060711**Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)**

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

see additional sheet

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

1-8, 15, 16

Remark on Protest

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

The International Searching Authority has found that the international application contains multiple (groups of) inventions, as follows:

1. Claims 1-8, 15, 16

Multi-layered composite tube of claim 1 and use thereof.

2. Claim 9

Double-pipe reactor of claim 9.

3. Claim 10

Multi-layered connection piece of claim 10.

4. Claims 11-14

Multi-layered connection piece of claim 11.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2016/060711

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
US 2015078505	A1 19-03-2015	CN 105706176 A		22-06-2016
		EP 3047489 A1		27-07-2016
		KR 20160068770 A		15-06-2016
		US 2015078505 A1		19-03-2015
		WO 2015038286 A1		19-03-2015
JP 2003053166	A 25-02-2003	NONE		
US 2012003128	A1 05-01-2012	CN 102414146 A		11-04-2012
		EP 2401245 A1		04-01-2012
		FR 2942471 A1		27-08-2010
		US 2012003128 A1		05-01-2012
		WO 2010097764 A1		02-09-2010

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2016/060711

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. C04B37/00 F16L9/10 F16L13/007
 ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 C04B F16L B32B B01D

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, COMPENDEX, INSPEC

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	US 2015/078505 A1 (XU PENG [US] ET AL) 19. März 2015 (2015-03-19) Absatz [0042] - Absatz [0043]; Beispiel 1 -----	3-5,15, 16
X	JP 2003 053166 A (NOK CORP) 25. Februar 2003 (2003-02-25)	1,2,6-8
Y	Beispiel 1 -----	3-5,15, 16
A	US 2012/003128 A1 (HIS CHRISTIAN [FR] ET AL) 5. Januar 2012 (2012-01-05) Anspruch 1; Abbildungen 1,2 ----- -/-	1-8

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

5. Juli 2016

12/09/2016

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Raming, Tomas

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2016/060711

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>Anonymous: "Fine Ceramics Offer a Wide Range of Thermal Conductivity", Fine Ceramics World</p> <p>, 2. September 2009 (2009-09-02), XP002759454, Gefunden im Internet: URL:http://global.kyocera.com/fcworld/charact/heat/thermalcond.html [gefunden am 2016-07-04] das ganze Dokument</p> <p>-----</p>	1-8

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2016/060711

Feld Nr. II Bemerkungen zu den Ansprüchen, die sich als nicht recherchierbar erwiesen haben (Fortsetzung von Punkt 2 auf Blatt 1)

Gemäß Artikel 17(2)a) wurde aus folgenden Gründen für bestimmte Ansprüche kein internationaler Recherchenbericht erstellt:

1. Ansprüche Nr.
weil sie sich auf Gegenstände beziehen, zu deren Recherche diese Behörde nicht verpflichtet ist, nämlich

2. Ansprüche Nr.
weil sie sich auf Teile der internationalen Anmeldung beziehen, die den vorgeschriebenen Anforderungen so wenig entsprechen, dass eine sinnvolle internationale Recherche nicht durchgeführt werden kann, nämlich

3. Ansprüche Nr.
weil es sich dabei um abhängige Ansprüche handelt, die nicht entsprechend Satz 2 und 3 der Regel 6.4 a) abgefasst sind.

Feld Nr. III Bemerkungen bei mangelnder Einheitlichkeit der Erfindung (Fortsetzung von Punkt 3 auf Blatt 1)

Diese Internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, dass diese internationale Anmeldung mehrere Erfindungen enthält:

siehe Zusatzblatt

1. Da der Anmelder alle erforderlichen zusätzlichen Recherchengebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht auf alle recherchierbaren Ansprüche.

2. Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der zusätzliche Recherchengebühr gerechtfertigt hätte, hat die Behörde nicht zur Zahlung solcher Gebühren aufgefordert.

3. Da der Anmelder nur einige der erforderlichen zusätzlichen Recherchengebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht nur auf die Ansprüche, für die Gebühren entrichtet worden sind, nämlich auf die Ansprüche Nr.

4. Der Anmelder hat die erforderlichen zusätzlichen Recherchengebühren nicht rechtzeitig entrichtet. Dieser internationale Recherchenbericht beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in folgenden Ansprüchen erfasst:
1-8, 15, 16

Bemerkungen hinsichtlich eines Widerspruchs

- Der Anmelder hat die zusätzlichen Recherchengebühren unter Widerspruch entrichtet und die gegebenenfalls erforderliche Widerspruchsgebühr gezahlt.
- Die zusätzlichen Recherchengebühren wurden vom Anmelder unter Widerspruch gezahlt, jedoch wurde die entsprechende Widerspruchsgebühr nicht innerhalb der in der Aufforderung angegebenen Frist entrichtet.
- Die Zahlung der zusätzlichen Recherchengebühren erfolgte ohne Widerspruch.

WEITERE ANGABEN	PCT/ISA/	210
<p>Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, dass diese internationale Anmeldung mehrere (Gruppen von) Erfindungen enthält, nämlich:</p>		
<p>1. Ansprüche: 1-8, 15, 16</p>		
<p>Mehrschichtiges Verbundrohr des Anspruchs 1 und seine Verwendung</p>		
<p>---</p>		
<p>2. Anspruch: 9</p>		
<p>Doppelrohr-Reaktor des Anspruchs 9</p>		
<p>---</p>		
<p>3. Anspruch: 10</p>		
<p>Mehrschichtiges Verbindungsstück des Anspruchs 10</p>		
<p>---</p>		
<p>4. Ansprüche: 11-14</p>		
<p>Mehrschichtiges Verbindungsstück des Anspruchs 11</p>		
<p>---</p>		

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2016/060711

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 2015078505	A1 19-03-2015	CN 105706176 A		22-06-2016
		EP 3047489 A1		27-07-2016
		KR 20160068770 A		15-06-2016
		US 2015078505 A1		19-03-2015
		WO 2015038286 A1		19-03-2015
<hr/>				
JP 2003053166	A 25-02-2003	KEINE		
<hr/>				
US 2012003128	A1 05-01-2012	CN 102414146 A		11-04-2012
		EP 2401245 A1		04-01-2012
		FR 2942471 A1		27-08-2010
		US 2012003128 A1		05-01-2012
		WO 2010097764 A1		02-09-2010
<hr/>				