



## Abschlussbericht

# Rückgewinnung fluorierter Monomere aus Reststoffen

*Aktenzeichen 25198-31*

**Projekträger**

Deutsche Bundesstiftung Umwelt  
Dr. Maximilian Hempel  
Referat Umweltchemie

49007 Osnabrück

Bewilligungsempfänger	Universität Bayreuth Lehrstuhl für Werkstoffverarbeitung Universitätsstr. 30 95447 Bayreuth
Kooperationspartner	Dyneon GmbH 84504 Burgkirchen  InVerTec, Institut für Innovative Verfahrenstechnik e.V., 95448 Bayreuth
Berichtszeitraum	01.07.2007 – 31.12.2009
Bayreuth, 29. Januar 2010	

06/02		<b>1 Projektkennblatt</b>			
der <b>Deutschen Bundesstiftung Umwelt</b>					
Az	<b>25198-31</b>	Referat	<b>31</b>	Fördersumme	<b>€211.083</b>
<b>Antragstitel</b>					
<b>Rückgewinnung fluorierter Monomere aus Reststoffen</b>					
<b>Stichworte</b> PTFE, Wirbelschicht, Recycling, Mikrowellen					
Laufzeit		Projektbeginn		Projektende	
		<b>01.07.2007</b>		<b>31.12.2009</b>	
		Projektphase(n) <b>4</b>			
Zwischenbericht		nach 12 Monaten			
<b>Bewilligungsempfänger</b>					
Universität Bayreuth Lehrstuhl für Werkstoffverarbeitung Universitätsstr. 30 95447 Bayreuth				Tel 0921-557200 Fax 0921-557205	
				Projektleitung Prof. Dr. M. Willert-Porada	
				Bearbeiter Dr. Thorsten Gerdes	
<b>Kooperationspartner</b>					
Dyneon GmbH & Co. KG, 84504 Burgkirchen					
InVerTec, Institut für Innovative Verfahrenstechnik e.V., 95448 Bayreuth					
<b>Zielsetzung und Anlaß des Vorhabens</b>					
<b>Gewerbliche Reststoffe: nicht „Abfälle“ sondern Wertstoffe mit Zukunft</b>					
<b>Neue Chancen zur kostengünstigen Verwertung von Rest- und Abfallstoffen</b>					
<p>Durch die Kosten treibende Verknappung an Rohstoffressourcen und zusätzlicher behördlicher Auflagen vollzieht sich derzeit eine Trendwende in der Abfallwirtschaft. Deshalb sind Produktionsrückstände, die als Sonderabfälle deklariert werden müssen, inzwischen begehrte Rohstoffe, die neue Verwertungsmöglichkeiten in der Industrie finden. Das vorliegende Projekt zeigt exemplarisch die entsprechenden technologischen Voraussetzungen am Beispiel der Fluorpolymere auf.</p> <p>Dadurch wird die Wettbewerbsfähigkeit der deutschen/europäischen Industrie verbessert aber auch dem Bedürfnis der Gesellschaft nach nachhaltigem Wirtschaften Rechnung getragen. Die Fluorkunststoffe gehören zu den wenigen polymeren Werkstoffen, bei denen eine nahezu vollständige Rückführung zu den entsprechenden Monomeren gelingt. Damit ist für diese Stoffklasse ein wesentlicher Schritt zu einer nachhaltigen Rohstoffversorgung und Ressourcenschonung geschaffen mit Vorteilen für Ökonomie und Ökologie.</p> <p>Ausgehend von der bestehenden Wirbelschicht-Laboranlage, die an der Universität Bayreuth in Kooperation mit der Fa. Dyneon und mit InVerTec aufgebaut und im September 2006 in Betrieb genommen wurde, sollen durch Untersuchung unterschiedlicher Prozessvarianten und unterschiedlicher Plasma-Prozessschritte Erkenntnisse für den Bau und sicheren Betrieb von entsprechenden Pilotanlagen</p>					

für das stoffliche Recycling einer Vielzahl von fluorierten Reststoffen gewonnen werden. Die bestehende Anlage muss dazu in wesentlichen Teilen modifiziert und ergänzt werden, wobei die bereits bestehende sicherheitsrelevante Peripherie weitgehend erhalten wird.

Ziel des Projektes ist die Schaffung von Grundlagen für einen ökonomisch und ökologisch zuverlässigen Prozess in mittelfristig zu errichtenden Anlagen zur Monomergewinnung aus Fluorpolymeren und fluorierten Reststoffen. Der Bau und der Betrieb einer ersten Recycling-Anlage wird durch die Fa. Dyneon im Werk Gendorf im Rahmen eines Rücknahmenetzwerkes erfolgen, welches den Stoffkreislauf fluorierte Polymere und niedermolekularer Zwischenstufen schließt. Dieses Rücknahmenetzwerk wird mittelständischen Unternehmen zur Verfügung stehen.

### ***Darstellung der Arbeitsschritte und der angewandten Methoden***

Das Gesamtvorhaben gliedert sich in 4 Arbeitspakete:

#### *1.1 AP 1: Stoffkreislauf: Perfluorierte Polymere*

Im ersten Arbeitspaket wurden unterschiedliche Fluorpolymere und Compounds im Wirbelschicht- und Rührbettreaktor pyrolysiert. Dazu wird eine vorhandene Wirbelschichtanlage insbesondere hinsichtlich der für Reihenuntersuchungen erforderlichen MSR-Technik umgerüstet und ein Rührbettreaktor entwickelt und gebaut. Die wesentliche Erweiterung besteht im Aufbau einer dem Wirbelschichtreaktor nachgeschalteten atmosphärischen Mikrowellen-Plasmazone um feinste, aus dem Reaktor ausgetragene Partikel und Oligomere nachzupyrolysieren, bevor sie in die Venturi-Quenche gelangen.

Der neue verfahrenstechnische und apparative Lösungsansatz für den Wirbelschichtreaktor basiert auf dem Einsatz von Mikrowellen- und Mikrowellenplasma unterstützter Verfahren zur gezielten Pyrolyse von festen und Reststoffen unter Bildung von TFE/HFP. Die wesentlichen Parameter sind dabei die nur äußerst kurzzeitig wirkende hohe lokale Temperatur und die Möglichkeit zur sofortigen Quenche der Bruchstücke ohne Bildung gefährlicher Nebenprodukte.

Während sich der Wirbelschichtprozess insbesondere durch die hervorragenden Möglichkeiten bezüglich Wärme- und Stoffaustausch auszeichnet, ermöglicht eine mechanische Fluidisierung im Rührbett eine Vereinfachung der Prozesssteuerung, vor allem eine erhebliche Reduzierung der Prozessgasmenge (Wasserdampf).

Antragsgemäß sollte die mechanische Fluidisierung in einen Drehrohrofen realisiert werden. Im Rahmen der Auslegung hat sich jedoch gezeigt, dass eine technische Umsetzung günstiger in einem Rührbett zu realisieren ist. Es wurde daher ein Rührbettreaktor als Alternative zur Wirbelschicht konzipiert.

#### *1.2 AP 2: Stoffkreislauf: teilfluorierte Polymere und AP 3: Stoffkreislauf: fluorierte niedermolekulare Verbindungen*

Im zweiten und dritten Teilprojekt soll das im Arbeitspaket 1 gewonnene Know-how auf teilfluorierte bzw. flüssige Polymere übertragen werden.

Ziel der Entwicklung eines mikrowellenbeheizten Wirbelschichtreaktors mit Mikrowellen-Plasmazone, welcher die teilfluorierten Polymere weitgehend in fluorierte Monomere zersetzt und gleichzeitig die Teerbildung minimiert. Auch in diesem Teilprojekt soll der Wirbelschichtprozess mit der mechanischen Fluidisierung

vergleichend untersucht werden.

### 1.3 AP 4: Energetische und wirtschaftliche Bewertung der Stoffkreisläufe und Konzeption einer Pilotanlage

Zum Abschluss des Projektes wurden die Wirbelschicht- und Rührbettverfahren sowie die nachgeschaltete Plasmapyrolyse vergleichend bewertet.

Für eine Anlage Pilotmaßstab sollte die Wirtschaftlichkeit der Verfahren unter Berücksichtigung ökologischer Gesichtspunkte ermittelt werden. Für das günstigste Verfahren wurde ein Konzept für die Pilotanlage und entsprechend dem aktuellen Kenntnisstand ein Konzept für ein Rücknahmenetzwerk erstellt.

### **Ergebnisse und Diskussion**

Es konnte gezeigt werden, dass bei der Depolymerisation von PTFE-Compounds bei optimierten Prozessbedingungen die Monomere Tetrafluorethylen und Hexafluorpropen mit über 93 Gew.% im Produktgas enthalten sind.

Für die teilfluorierten Polymere Ethylen-Propylen-Copolymer (FEP) konnten 86 Gew.% und für Ethylen – PPVE-Copolymer (PFA) 77 Gew.-% der enthaltenen Monomere zurück gewonnen werden.

Das Fluidisiergas ist dabei entscheidend für die in der Wirbelschicht ablaufenden Sekundärreaktionen verantwortlich Neben dem Konzentrations- und Temperatureinfluss konnte ein Einfluss von Wasserdampf auf die Depolymerisation beobachtet werden. Die Art des Energieeintrags bietet ebenfalls eine Möglichkeit die Produktzusammensetzung entscheidend zu verändern. Ein Hauptvorteil der Mikrowellenheizung liegt in der direkten Heizung des Wirbelgutes und der eintretenden PTFE-Partikel an der Oberfläche des geheizten Wirbelgutes, was eine vollständige Zersetzung in die Monomere und Comonomere zur Folge hat.

Durch konventionelle Heizung kann die Ausbeute an Comonomeren durch die thermische Nachpyrolyse deutlich gesteigert werden. Eine Plasmanachbehandlung oligomerer Spalt und Folgeprodukte wird aufgrund der vollständigen Zersetzung in die Monomere nicht erforderlich, jedoch können im Flugstrom ausgetragene PTFE-Partikel pyrolysiert werden. Eine Plasmanachbehandlung der Produktgase führt zu einer Erhöhung von Hexafluorpropen und zur Erniedrigung von Tetrafluorethylen. Die oligomeren Spalt- und Folgeprodukte im Bereich von C5-C16, sowie Rekombinationen und Repolymerisation konnten unter den untersuchten Bedingungen nicht festgestellt werden. Eine Repolymerisation der Monomere konnte durch den Einsatz der Quenche erfolgreich verhindert werden.

### **Öffentlichkeitsarbeit und Präsentation**

Die Ergebnisse wurden auf der DECHEMA-VDI-Fachtagung ProcessNet am 8.10.2008 in Karlsruhe und auf der Clean Technology Conference in Houston am 7.05.2009 im Rahmen von Vorträgen vorgestellt.

## Fazit

Die erzielten Ergebnisse hinsichtlich der Monomerausbeute bei der Depolymerisation der Fluorpolymere liegen erheblich über den Erwartungen.

Es wurde eine Bewertungsmatrix für die drei untersuchten Technologien (Mikrowellen beheiztes Wirbelbett, konventionell beheiztes Wirbelbett sowie Rührbett) entwickelt. Als Kriterien wurden kostenrelevante Faktoren (Investition, Return on Invest, spezifischer Energieverbrauch, Ausbeute, Selektivität sowie laufende Produktionskosten, Reparaturaufwand) und Performance relevanten Faktoren (Flexibilität Einsatzstoff, Anlagenkomplexität, -verfügbarkeit, Ausschleusen von Rückständen, Scale up Risiken, Integration in die bestehende Monomeranlage) verwendet. Die Analyse ergab eine Präferenz für den Rührbett, gefolgt von dem Mikrowellen (MW)-beheizten Wirbelbett. Entscheidender Vorteil dieser beiden Verfahren gegenüber dem konventionell beheizten Wirbelbett ist der im Labormaßstab um den Faktor 4 günstigere spezifische Energieverbrauch von 16 bzw. 18 kJ/g gegenüber 66 kJ/g.

Die Stärken des Rührbetts liegen hauptsächlich in der einfacheren und robusteren Konstruktion verbunden mit Vorteilen bei der Produktaufgabe. Es wird deshalb der Rührbett und als Alternative das MW-beheizte Wirbelbett mit Wasserdampf in der Projektierung für die Pilotanlage favorisiert.

Der Vorteil des vorliegenden Konzepts liegt auch darin, dass die Pyrolyse der Fluorkunststoffe modular in eine bestehende Monomeranlage eingebunden werden kann und die bestehende Pyrolyse von R22 ergänzt. Die Verwendung der bestehenden TFE/HFP Destillation mit ihren Skaleneffekten ist aus Kostengründen unverzichtbar.

In der ersten Ausbaustufe der Pilotanlage sollen bis zu 350 to/a an sortenreinen Abfällen von Fluorkunststoffverarbeitern und bis zu 150 to/a Produktionsabfälle von Dyneon verarbeitet werden. Die Beschränkung erfolgt zunächst produktseitig auf PTFE ohne Dispersionen und PTFE-Glascompounds bzw. PTFE-Kohlecompounds, weil hier aus den Laborversuchen hohe Ausbeuten erhalten wurden. Diese Produktgruppen haben hohe Priorität, weil dafür keine andere sinnvolle Verwertung existiert.

Die Befragung der Kunden der Dyneon GmbH hat gezeigt, dass bereits heute großes Interesse besteht, ein mögliches Rücknahmenetzwerk in Anspruch zu nehmen.

Die Logistik um die Reststoffe zur Rückgewinnung der Monomere zum Hersteller zu transportieren existiert bereits, weil man hierzu die Transportwege der Fluorpolymer-Produkte zum Kunden in umgekehrter Richtung nutzen könnte. Folglich ist der Zeit bestimmende Schritt zur Implementierung eines Rücknahmekonzeptes die Konzeption und Errichtung einer Pilotanlage zur Verwertung von Fluorpolymerreststoffen. Sobald Kapazitäten zur Rückgewinnung von Monomeren aus Fluorpolymerreststoffen zur Verfügung stehen, könnten entsprechende Reststoffe beim Verwerter angeliefert werden. Eine vertragliche Regelung, z.B. hinsichtlich Transportkostenübernahme durch den Versender und die langfristige Regelung von Mindestanlieferungsmengen, mit Fluorpolymerverarbeitenden Betrieben bildet hierzu die Grundlage.

Da das Angebot an recycelbaren Material vermutlich die Kapazität der Pilotanlage überschreitet, soll die Rücknahme zunächst auf Europa, in erster Linie Deutschland und auf Kunden von Dyneon beschränkt werden.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>PROJEKTKENBLATT</b> .....	<b>2</b>
1.1	AP 1: STOFFKREISLAUF: PERFLUORIERTE POLYMERE .....	3
1.2	AP 2: STOFFKREISLAUF: TEILFLUORIERTE POLYMERE UND AP 3: STOFFKREISLAUF: FLUORIERTE NIEDERMOLEKULARE VERBINDUNGEN .....	3
1.3	AP 4: ENERGETISCHE UND WIRTSCHAFTLICHE BEWERTUNG DER STOFFKREISLÄUFE UND KONZEPTION EINER PILOTANLAGE .....	4
<b>2</b>	<b>ABBILDUNGSVERZEICHNIS</b> .....	<b>8</b>
<b>3</b>	<b>TABELLENVERZEICHNIS</b> .....	<b>10</b>
<b>4</b>	<b>ABKÜRZUNGEN</b> .....	<b>11</b>
<b>5</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG</b> .....	<b>12</b>
<b>6</b>	<b>EINLEITUNG</b> .....	<b>14</b>
<b>7</b>	<b>ZIEL DES VORHABENS</b> .....	<b>15</b>
<b>8</b>	<b>ARBEITSPLAN</b> .....	<b>16</b>
<b>9</b>	<b>CHARAKTERISIERUNG DER EDUKTE</b> .....	<b>18</b>
9.1	FLUORIERTE KOHLENWASSERSTOFFE .....	18
9.2	STRUKTURFORMELN DER KOMPONENTEN .....	18
9.2.1	Perfluorierte Polymere .....	18
9.2.2	Teilfluorierte Polymere .....	19
9.2.3	Flüssige fluorierte Reststoffe .....	19
<b>10</b>	<b>REAKTORENAUSWAHL</b> .....	<b>20</b>
10.1	WIRBELSCHICHTANLAGE .....	21
10.2	SIMULATION DER MIKROWELLEN-FELDVERTEILUNG IM WIRBELSCHICHTREAKTOR .....	23
10.3	RÜHRBETTREAKTOR .....	25
10.4	VERDÜSUNG FLÜSSIGER FLUORIERTER RESTSTOFFE .....	27
10.5	SICHERHEITSMÄSSNAHMEN .....	27
10.5.1	Stoffdichtigkeit .....	28
10.5.2	Mikrowellendichtigkeit .....	28
10.5.3	Reaktorrohr.....	28
10.5.4	Gasüberwachung .....	28
10.5.5	Absaugung .....	28
10.5.6	Sicherheitsprotokolle .....	28
10.6	STOFF-UND MASSENILANZIERUNG .....	29
10.7	BILANZRÄUME FÜR DIE BESTIMMUNG DER VERWEILZEITEN UND RAUM-ZEIT-AUSBEUTEN .....	30
10.8	GASCHROMATOGRAPHISCHE ANALYSE .....	31
10.9	BERECHNUNG DES FESTSTOFF-GAS-WÄRMEÜBERGANGS FÜR DIE AUSGEWÄHLTEN REAKTOREN	33
<b>11</b>	<b>CHARAKTERISIERUNG DES FÖRDERVERHALTENS</b> .....	<b>38</b>
11.1	FÖRDERVERHALTEN DER EINGESETZTEN FESTSTOFFE .....	38
11.1.1	Einfluss des Eduktmassenstromes .....	38
11.1.2	Förderverhalten der Fluorpolymere.....	39
11.2	FÖRDERVERHALTEN DER EINGESETZTEN FLÜSSIGKEITEN .....	40
<b>12</b>	<b>ERGEBNISSE ZUR PYROLYSE IM WIRBELSCHICHTREAKTOR</b> .....	<b>41</b>
12.1	DEPOLYMERISATION VON POLYTETRAFLUORETHYLEN AM BEISPIEL DES GRAPHITCOMPOUNDS (TF 4215) 41	
12.1.1	Massenbilanz.....	41
12.1.2	Gasförmige Pyrolyseprodukte .....	42
12.1.3	Flüssige Pyrolyseprodukte .....	43

12.1.4	<i>Feste Pyrolyseprodukte und Füllstoffe</i> .....	43
12.1.5	<i>Anorganische Pyrolyseprodukte</i> .....	43
12.1.6	<i>Reproduzierbarkeit</i> .....	44
12.1.7	<i>Plasmanachbehandlung</i> .....	44
12.1.8	<i>Konventionell beheizte Pyrolyse</i> .....	46
12.1.9	<i>Anlagendurchsatz</i> .....	46
12.2	DEPOLYMERISATION VON POLYTETRAFLUORETHYLEN-REINGRANULAT (TFR1105).....	47
12.3	DEPOLYMERISATION VON TETRAFLUORETHYLEN-HEXAFLUORPROPEN-COPOLYMER (FEP6322).....	48
12.4	DEPOLYMERISATION VON TETRAFLUORETHYLEN-PERFLUORPROPLY-VINYL-ETHER (PFA6515) ..	49
12.5	DEPOLYMERISATION VON TEILFLUORIERTEN POLYMEREN MIT NIEDRIGEM CH <sub>2</sub> ANTEIL (THV815).....	50
12.6	DEPOLYMERISATION VON TEILFLUORIERTEN POLYMEREN MIT HOHEM CH <sub>2</sub> ANTEIL (ET6235A)...	52
12.7	THERMOGRAVIMETRISCHE UNTERSUCHUNGEN .....	52
12.7.1	<i>PTFE Graphitcompound</i> .....	52
12.7.2	<i>Quenschenrückstand</i> .....	53
12.7.3	<i>FTIR Untersuchungen</i> .....	54
<b>13</b>	<b>SIMULATION DER REAKTIONSKINETIK DER PTFE-PYROLYSE</b> .....	<b>57</b>
13.1	REAKTIONSKINETIK DER DEPOLYMERISATION .....	57
13.2	ÜBERPRÜFUNG DER MESSWERTE DURCH SIMULATION .....	59
<b>14</b>	<b>ERGEBNISSE ZUR PYROLYSE IM RÜHRBETTREAKTOR</b> .....	<b>61</b>
14.1	DEPOLYMERISATION VON REINEM PTFE (TFR1105).....	61
14.2	DEPOLYMERISATION VON GRAPHITCOMPOUND (TF4215).....	63
14.3	DEPOLYMERISATION VON TELOMERSTAUB .....	65
14.4	DEPOLYMERISATION VON TETRAFLUORETHYLEN-HEXAFLUORPROPEN-COPOLYMER (FEP6322).....	66
14.5	DEPOLYMERISATION VON TETRAFLUORETHYLEN-PERFLUORPROPLY-VINYL-ETHER (PFA6515) ..	68
14.6	DEPOLYMERISATION VON TEILFLUORIERTEN COPOLYMEREN MIT NIEDRIGEM CH <sub>2</sub> ANTEIL (THV815).....	71
14.7	DEPOLYMERISATION VON TEILFLUORIERTEN COPOLYMEREN MIT HOHEM CH <sub>2</sub> ANTEIL (ET6235A) 73	73
14.8	PYROLYSE PPVE-2 (PERFLUORIERTER ETHER).....	75
14.9	PYROLYSE VON HFE 7100 (TEILFLUORIERTER ETHER) .....	76
<b>15</b>	<b>DISKUSSION UND BEWERTUNG DER PYROLYSE IM WIRBELSCHICHTREAKTOR</b> .....	<b>79</b>
15.1	EINFLUSS DER REAKTIVITÄT DES EDUKT-FLUORPOLYMERS AUF DIE PRODUKTGASZUSAMMENSETZUNG .....	79
15.2	EINFLUSS DER HEIZMETHODE AUF DIE DEPOLYMERISATION .....	80
15.3	EINFLUSS DER PLASMANACHBEHANDLUNG .....	81
15.4	PYROLYSEVERHALTEN IN DER WIRBELSCHICHT .....	83
15.5	EIGENFLUIDISIERUNG .....	85
15.6	FLUIDISIERGAS .....	85
15.7	TEMPERATURERNIEDRIGUNG DER PRODUKTGASE DURCH DAS FLUIDISIERGAS .....	86
15.8	PYROLYSE VON FEP (TETRAFLUORETHYLEN-HEXAFLUORPROPEN-COPOLYMER) .....	89
15.9	PYROLYSE VON PFA (TETRAFLUROETHYLEN-PERFLUOROPROPYLVINYLETHER-COPOLYMER) ..	90
15.10	PYROLYSE VON THV .....	90
15.11	BILDUNG VON C1-NEBENPRODUKTEN.....	91
<b>16</b>	<b>DISKUSSION UND BEWERTUNG DER PYROLYSE IM RÜHRBETTREAKTOR</b> .....	<b>92</b>
16.1	VERGLEICH DER ZERSETZUNG VON COMPOUND UND REINEM PTFE.....	92
16.2	VERGLEICH DER ZERSETZUNG VON TELOMERSTAUB UND REINEM PTFE .....	94
16.3	VERGLEICH DER ZERSETZUNG VON FEP UND REINEM PTFE .....	95
16.4	VERGLEICH DER ZERSETZUNG VON PFA UND REINEM PTFE .....	97
16.5	VERGLEICH DER ZERSETZUNG VON THV UND REINEM PTFE .....	100
16.6	VERGLEICH DER ZERSETZUNG VON ETFE UND REINEM PTFE .....	101
16.7	BILDUNG VON C1-NEBENPRODUKTEN.....	102
16.8	ZERSETZUNG VON FLÜSSIGEN FLUORIERTEN VERBINDUNGEN .....	102
<b>17</b>	<b>VERGLEICH DER REAKTORKONZEPTE</b> .....	<b>104</b>
17.1	VERGLEICH DER REAKTIONSTECHNISCHEN KENNGRÖßEN .....	104
17.1.1	<i>Reaktortyp / Verweilzeit</i> .....	104
17.1.2	<i>Verdünnung</i> .....	105

17.1.3	Eduktchemie.....	105
17.1.4	Temperatur.....	106
17.1.5	Atmosphäre.....	106
17.1.6	Wärmeeintrag.....	107
17.1.7	Partikelgröße.....	107
17.1.8	Quenzen.....	107
17.2	WERKSTOFFWAHL.....	107
17.3	ABSCHLIEßENDE BEWERTUNG DER WIRBELSCHICHT IM VERGLEICH ZUM RÜHRKESSEL MIT HILFE EINER DECISION MATRIX.....	108
17.3.1	Festlegung der Bewertungsbereiche: Ebene 3.....	109
17.3.2	Datenbasis und Begründung der Bewertungen: Ebene 2.....	112
17.3.3	Decision Matrix: Benotung und Auswertung der Daten.....	114
17.4	ZUSAMMENFASSUNG DER ERGEBNISSE AUS DER BEWERTUNGSMATRIX.....	115
<b>18</b>	<b>ENERGETISCHE, WIRTSCHAFTLICHE UND ÖKOLOGISCHE BEWERTUNG HINSICHTLICH EINES GROßTECHNISCHEN EINSATZES DER TECHNOLOGIE.....</b>	<b>116</b>
<b>19</b>	<b>KONZEPTION EINER PILOTANLAGE UND AUFSTELLUNG EINES PFLICHTENHEFTES. ....</b>	<b>118</b>
<b>20</b>	<b>AKTUALISIERUNG DES VERWERTUNGSPLANS.....</b>	<b>119</b>
<b>21</b>	<b>KONZEPTION EINES RÜCKNAHMENETZWERKES.....</b>	<b>119</b>
<b>22</b>	<b>LITERATUR.....</b>	<b>123</b>

## 2 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1	Fluorkreislauf.....	16
Abbildung 2	Verfahrensfließbild der Versuchsanlage.....	22
Abbildung 3	Darstellung des 3-Zonen Reaktors zur Depolymerisation von PTFE.....	23
Abbildung 4	Simulation des elektrischen Feldes im Resonatorraum und der örtlichen Verlustleistung im Steigrohr.....	24
Abbildung 5	R&I Fließbild der Rührbetтанlage.....	26
Abbildung 6	links: Rührbett bei Inbetriebnahme; rechts: Schema der Konstruktion.....	27
Abbildung 7	Sicherheitskonzept der Versuchsanlage.....	29
Abbildung 8	Stoffstromfließbild und Massenbilanzierung.....	29
Abbildung 9	Festlegung der Bilanzräume für das Reaktorvolumen. Links: Schema für.....	30
Abbildung 10	GC-Linenscan zur Identifikation der Produktgase.....	32
Abbildung 11	Übersicht der untersuchten Reaktortypen.....	33
Abbildung 12	Wärmetransportprozesse in den Partikel-Gas Systemen.....	33
Abbildung 13	Modellbildung zur Ermittlung des effektiven Wärmeübergangskoeffizienten.....	34
Abbildung 14	Untersuchte SiC-Partikel, REM Aufnahme (60er Körnung, $dp=250\ \mu\text{m}$ , $ms=150\ \text{g}$ ).....	34
Abbildung 15	Im Mikrowellen Wirbelschichtreaktor ermittelte Wärmeübergangskoeffizienten in Abhängigkeit vom Ar-Gasdurchfluss und Prozesstemperatur in 40 mm Bett.....	35
Abbildung 16	Einfluss der spezifischen Wärmekapazität des Gases auf die Gastemperatur, berechnet über die Betthöhe (Prozessparameter: $T_s = 370^\circ\text{C}$ , $u = 0,105\ \text{m/s}$ ).....	36
Abbildung 17	Einfluss der Wärmeleitfähigkeit des Gases auf die Gastemperatur berechnet über die Betthöhe (Prozessparameter: $T_s = 370^\circ\text{C}$ , $u = 0,05\ \text{m/s}$ ).....	36
Abbildung 18	Experimentell ermittelte übertragene Wärme (Feststoff→Gas) in Wirbelschichten mit SiC-Bett. .....	37
Abbildung 19	Temperaturgradient Feststoff-Gas in Wirbelschichten mit SiC-Bett.....	37
Abbildung 20	Modifizierte Dosiereinheit (Fa. Gericke) mit Förderschnecke zur Beschickung des Wirbelschichtreaktors mit PTFE Granulat.....	38
Abbildung 21	Links: Verdüsungsbild von HFE bei einem Vordruck von 1,5 bar, rechts: Korrosionsspuren am Deckel nach Flüssigversuchen und auf der linken Seite das unkorrodierte, durch die Tangentialströmung geschützte Fallrohr.....	40
Abbildung 22	Depolymerisationsmechanismus PTFE.....	41
Abbildung 23	Massenbilanzen zur Pyrolyse des PTFE Graphitcompounds, gemittelte Werte über die Versuchsdauer.....	42
Abbildung 24	Direkter Vergleich der Produktgaskonzentrationen bei identischen Versuchsparametern.....	44
Abbildung 25	Primär- und Sekundärenergie, Massenströme der Produktgase bei Pyrolyse von TF4215.....	45

Abbildung 26	Massenströme der Produktgase des konventionellen Versuchs.....	46
Abbildung 27	Direkter Vergleich der Produktgaskonzentrationen bei unterschiedlichen Anlagendurchsätzen.....	47
Abbildung 28	Produktgasmassenströme, absorbierte Mikrowellenleistung .....	48
Abbildung 29	Produktgaszusammensetzung bei der Pyrolyse von FEP in Abhängigkeit der Mikrowellenleistung .....	49
Abbildung 30	Konzentrationen der Produktgase bei der PFA-Pyrolyse .....	50
Abbildung 31	Direkter Vergleich zwischen Argon und Dampf fluidisierung bei der Pyrolyse PFA .....	50
Abbildung 32	THV Versuche in der Wirbelschicht .....	51
Abbildung 33	GC-Scan: THV Pyrolyse bei 720°C unter Dampf in der Wirbelschicht .....	51
Abbildung 34	Thermogravimetrische Analyse mit Massenspektroskopie des PTFE Graphitcompound .....	52
Abbildung 35	Thermogravimetrische Analyse mit Massenspektroskopie Quenschenrückstandes .....	53
Abbildung 36	3D-IR-Spektren des PTFE Graphitcompounds .....	54
Abbildung 37	IR-Absorptionsspektrum des PTFE Graphitcompounds bei 600°C .....	55
Abbildung 38	IR-Transmissionsspektrum des Quenschenrückstandes bei 580°C .....	56
Abbildung 39	FTIR Analyse des Quenschenrückstandes und Ablagerungen auf dem Quarzrohr .....	57
Abbildung 40	Konzentrationsprofil der Produktgase in Abhängigkeit der Verweilzeit und Reaktortemperatur für die Zersetzung eines Einzelpartikels .....	58
Abbildung 41	Konzentrationsprofil der Produktgase in Abhängigkeit der Verweilzeit und Reaktortemperatur für die Folgereaktionen in der Gasphase .....	58
Abbildung 42	Reaktionsgeschwindigkeiten einiger Zersetzungsreaktion .....	59
Abbildung 43	Konzentrationsprofil der Produktgase in Abhängigkeit der Verweilzeit und Reaktortemperatur von Versuch 5 (* Messwert) .....	60
Abbildung 44	Temperaturabhängigkeit der Rührbettpyrolyse von reinem PTFE in Argon und Dampf (bis 10 Vol% = 25 Gew%) .....	61
Abbildung 45	Temperaturabhängigkeit der Rührbettpyrolyse von reinem PTFE in Argon und Dampf bei erhöhter Konzentration organischer Komponenten (bis 22 Vol% = 52 Gew%) .....	61
Abbildung 46	Temperaturabhängigkeit der Ausbeute (Bezogen auf TFE, HFP und OFCB) in 10% Verdünnung (oben) und 22% (unten) .....	62
Abbildung 47	Produktgaszusammensetzung aus den Rührbettversuchen mit PTFE Graphitcompound. Es sind nur die quantifizierbaren Komponenten dargestellt .....	63
Abbildung 48	Flächenanteile der nicht quantifizierten Nebenprodukte der Rührbettpyrolyse von TF4215 in Abhängigkeit von der Temperatur .....	64
Abbildung 49	Ausbeute des Graphitcompounds in Abhängigkeit von der Temperatur .....	64
Abbildung 50	Konfektionierung von Telomerstaub .....	65
Abbildung 51	Produktverteilung der Telomerpyrolyse im Rührbett unter Argon .....	65
Abbildung 52	Links: Temperaturabhängigkeit der Ausbeute; rechts: Temperaturabhängigkeit der Molanteile der Nebenprodukte .....	66
Abbildung 53	Verteilung der Anteile im Produktgas bei der FEP Pyrolyse in Abhängigkeit von der Temperatur ..	67
Abbildung 54	Temperaturabhängigkeit der Ausbeute der FEP Depolymerisation .....	67
Abbildung 55	Anteile der Nebenprodukte am Produktgas .....	68
Abbildung 56	Temperaturabhängigkeit der Ausbeute der PFA Depolymerisation .....	69
Abbildung 57	Anteile der Nebenprodukte am Produktgas .....	69
Abbildung 58	Anteile der Nebenprodukte aus der PFA Depolymerisation in Abhängigkeit von der Temperatur; Rechts: GC-Scan zu Versuch 650°C unter Dampf .....	70
Abbildung 59	Produktverteilung der THV Depolymerisation im Rührbett .....	71
Abbildung 60	Ausbeute an Wertprodukt aus der Pyrolyse von THV .....	72
Abbildung 61	Anteile der Nebenprodukte in Area% der GC Scans; rechts: GC Scan zu Versuch Dampf bei 577°C .....	72
Abbildung 62	Produktverteilung der ETFE Pyrolyse im Rührbett .....	74
Abbildung 63	Ausbeute an Wertprodukten bezogen auf den TFE Anteil im Polymer (CF <sub>2</sub> – Bilanz) aus dem ETFE Rührbettversuch .....	74
Abbildung 64	Anteile der Nebenprodukte in Area% der GC-Scans; rechts: GC-Scan zu Versuch Dampf bei 577°C .....	75
Abbildung 65	GC-Scan der Pyrolyseprodukte von PPVE-2 unter Argon: Links 580°C, Mitte 590°C, Rechts 560°C .....	75
Abbildung 66	Temperaturabhängigkeit der Produktzusammensetzung während der Pyrolyse von PPVE-2. ....	76
Abbildung 67	Temperaturabhängigkeit der Ausbeute an Wertprodukten aus der Zersetzung von PPVE .....	76
Abbildung 68	GC-Scan der Pyrolyseprodukte von HFE bei 650°C im Rührbett: links unter Argon, rechts unter Dampf .....	77
Abbildung 69	Temperaturabhängigkeit der Zusammensetzung des Produktgases der Pyrolyse von HFE unter Dampf und Argon im Rührbett .....	78
Abbildung 70	Temperaturabhängigkeit der Ausbeute an Wertprodukten aus der Zersetzung von HFE .....	78
Abbildung 71	Produktgaszusammensetzung der untersuchten Polymere .....	79
Abbildung 72	Vergleich der untersuchten Polymere hinsichtlich Umsatz und Ausbeuten .....	80
Abbildung 73	Vergleich der konventionellen Heizung mit Mikrowellenheizung anhand der Produktgaskonzentrationen .....	80
Abbildung 74	Produktzusammensetzung in Abhängigkeit der Stoffstrom bezogenen Energiedichte .....	82

Abbildung 75	Produktgaszusammensetzung und -massenstrom in Abhängigkeit der stofflichen	
Energiedichte	84	
Abbildung 76	Wärmekapazität und Wärmeleitfähigkeit von Wasser, Argon, TFE und Siliziumcarbid sowie der	
	in den Versuchen verwendeten Fluidisiergaszusammensetzung in Abhängigkeit der Temperatur .....	86
Abbildung 77	Wärmeleitfähigkeit des Gases in Abhängigkeit der Zusammensetzung und Gastemperatur ....	87
Abbildung 78	Abhängigkeit der Produktgaszusammensetzung von der Fourier-Zahl.....	89
Abbildung 79	Abhängigkeit der C1 Bildung von der Temperatur am Beispiel der Pyrolyse des	
	Graphitcompounds: Fläche des C1-Peaks bezogen auf die Fläche der Summe der Produktpeaks.....	92
Abbildung 80	Vergleich der Produktgaszusammensetzung aus der Rührbettpyrolyse von reinem PTFE	
	(TFR1105) und Graphitcompound (TF4215) unter Dampf .....	92
Abbildung 81	Vergleich der Produktgaszusammensetzung aus der Rührbettpyrolyse von reinem PTFE	
	(TFR1105) und Graphitcompound (TF4215) unter Argon .....	93
Abbildung 82	Thermische Zersetzungsgeschwindigkeit in Abhängigkeit des Zersetzungsstadiums von reinem	
	PTFE (-o-) und mit 10% Kohlenstoff versetztem PTFE (-●-) [22].....	93
Abbildung 83	Parameter der Reaktionstechnik: TF4215 und TFR1105 im Rührkessel unter Dampf .....	94
Abbildung 84	Zusammensetzung des Produktgases bei 625°C unter Argon bei identischer Verdünnung im	
	Rührbett	95
Abbildung 85	Parameter der Reaktionstechnik: Telomer und TFR1105 im Rührkessel unter Argon.....	95
Abbildung 86	Parameter der Reaktionstechnik: FEP6322 und TFR1105 im Rührkessel unter Argon bei ca.	
	610°C	96
Abbildung 87	Produktgaszusammensetzung im Rührkessel unter Argon, ca. 610°C.....	96
Abbildung 88	Schema der Zersetzung von FEP Ketten mit Bindungsenergien [24] .....	97
Abbildung 89	Kenndaten der Reaktionstechnik: PFA6515 und TFR1105 im Rührkessel unter Argon bei ca.	
	610°C, Organikkonzentration im Reaktorabgas: ca. 14%.....	98
Abbildung 90	Overlay der GC Scans von TFR und PFA unter Argon bei 610°C .....	98
Abbildung 91	Mögliche Reaktionswege von PFA zusammengestellt von Aschauer [24].....	99
Abbildung 92	Produktgaszusammensetzung im Rührkessel unter Argon, ca. 610°C .....	99
Abbildung 93	Kenndaten der Reaktionstechnik: THV815 und TFR1105 im Rührkessel unter Argon bei ca.	
	610°C, Organikkonzentration im Reaktorabgas: TFR = ca. 14 Vol%; THV = ca. 7 Vol% .....	100
Abbildung 94	Produktgaszusammensetzung bei der Pyrolyse im Rührkessel unter Argon, ca. 610°C .....	101
Abbildung 95	Kenndaten der Reaktionstechnik: ET6235 und TFR1105 im Rührkessel unter Argon bei ca.	
	610°C, Organikkonzentration im Reaktorabgas: TFR = ca. 14 Vol%; ETFE = ca. 12 Vol% .....	101
Abbildung 96	GC-Scans der Pyrolyse von THV (Rot) und ETFE (Blau) bei 610°C unter Argon im Vergleich:	
	die Pfeile zeigen auf Komponenten, die im jeweils anderen Versuch nicht nachgewiesen werden konnten. ....	102
Abbildung 97	Schema zum Pyrolysemechanismus von PPVE-2.....	103
Abbildung 98	Abhängigkeit des Umsatzes von der Verweilzeit für reines PTFE: links in der Wirbelschicht,	
	rechts: im Rührbett .....	104
Abbildung 99	Abhängigkeit der Ausbeute von der Verweilzeit für reines PTFE: links in der Wirbelschicht,	
	rechts: im Rührbett .....	105
Abbildung 100	Abhängigkeit der Ausbeute von der Verdünnung für reines PTFE: links in der Wirbelschicht,	
	rechts: im Rührbett	105
Abbildung 101	Links: maximale Ausbeuten: mikrowellengeheizte Wirbelschicht im Vergleich zum Rührbett	
	unter Dampf, Links: Graphitablagerungen auf die ZrO <sub>2</sub> Kugeln im Rührbett. ....	106
Abbildung 102	Links: Rostspuren nach dem Betrieb mit PPVE-2; rechts: Korrosionsspuren am	
	Quenschenübergang .....	108
Abbildung 103	Schema der Datenaufbereitung zur Erstellung der Decision Matrix .....	109
Abbildung 104	Recyclingwege für Fluorkunststoffe. ....	117
Abbildung 105	1. Verbrauch von PTFE in Europa. ....	119
Abbildung 106	1. Anschreiben zur Kundenbefragung der Fa. Dyneon .....	120
Abbildung 107	1. Fragebogen der Fa. Dyneon zum Kundeninteresse an einem Rücknahmesystems.....	121

### 3 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1	Arbeitspakete .....	17
Tabelle 2	Eduktmassenströme (TF4215) bei unterschiedlichen Schneckendrehgeschwindigkeiten .....	39
Tabelle 3	Förderverhalten der unterschiedlichen Eduktpolymere.....	39
Tabelle 4	Nachpyrolyse von Eduktrückständen sowie des unbehandelten Eduktes im Röhrenoffen bei 650°C	
	43	
Tabelle 5	Fragment-Ionen des PTFE Graphitcompound .....	53
Tabelle 6	IR-Banden wichtiger Bindungen .....	55
Tabelle 7	Verbindungen aus Versuch 650°C unter Argon identifiziert von der Fa. Dyneon GmbH .....	70
Tabelle 8	Verbindungen aus dem Versuch bei 650°C unter Argon identifiziert von der Fa. Dyneon GmbH .	73
Tabelle 9	Gültigkeitsbereiche für die Einteilung der Bewertungsbereiche .....	109
Tabelle 10	Gültigkeitsbereiche für die Einteilung der Bewertungsbereiche .....	111
Tabelle 11	2. Ebene: Datenbasis zur Bewertung .....	113
Tabelle 12	1. Ebene: Auswertung der Daten durch Benotung der Werte .....	114

## 4 Abkürzungen

2-OFB	2-Oktafluorbuten.
BHET	Bis-2-hydroxyethylenterephthalat.
DFC	Difluorcarben.
DSC	Differential Scanning Calorimetry.
ECSA	Electron Spectroscopy for Chemical Analysis.
F116	Frigen 116, Hexafluorethan.
F22	Frigen 22, Tetrafluorethen.
FEP	Fluorinated Ethylene Propylene, Ethylen-Propylen-Copolymer.
FID	Flammenionisationsdetektor.
FTIR	Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie.
GC	Gaschromatograph.
HFCP	Hexafluorcyclopropan.
HFE	Methylperfluorisobutylether
HFP	Hexafluorproben.
IE	Ionisierungsenergie.
MMA	Methylmethacrylat.
MS	Massenspektroskopie.
MW	Mikrowelle.
OFCB	Oktafluorcyclobuten (cyclo, C <sub>4</sub> F <sub>8</sub> -c).
OFIB	Oktafluorisobuten.
PA6	Polyamid 6,6.
PE	Polyethylen.
PET	Polyethylenterephthalat.
PFA	Perfluoralkoxy, Ethylen-PPVE-Copolymer.
PMMA	Polymethylmethacrylat.
PPVA	Perfluoro(Propyl-Vinyl-Ether).
PTFE	Polytetrafluorethylen.
PVC	Polyvinylchlorid.
R1-Rn	Diverse Molekülreste.
RO	Reaktionsordnung.
RZA	Raum-Zeit-Ausbeute ( <b>S</b> pace- <b>T</b> ime- <b>Y</b> ield)
TFE	Tetrafluorethylen.
TFE+	Summe aller Produktgase.
THV	Polymer aus Tetrafluoroethylene, Hexafluoropropylene, Vinylidene fluoride
TG	Thermogravimetrie

## 5 Zusammenfassung

Die umweltgerechte Entsorgung von Fluorpolymeren ist durch die besonderen physikalischen und thermischen Eigenschaften beschränkt. Die thermische Verwertung (Energiegewinnung) in Verbrennungsanlagen und MHKW ist wegen der Korrosivität des entstehenden Fluorwasserstoffs nur in besonders ausgerüsteten Anlagen möglich und wird deshalb nur in sehr geringer Verdünnung (< 5%) praktiziert. Anders als bei Polyolefinen macht bei Fluorpolymeren die energetische Nutzung prinzipiell aufgrund der langen Wertschöpfungskette und der notwendigen Entsorgung von Chlorhaltigen Nebenprodukten wenig Sinn.

Das bei Standardkunststoffen übliche werkstoffliche (mechanische) Recycling von sortenreinen Materialien ist bei Fluorkunststoffen nur in geringerem Umfang möglich, z.B. bei Fluorthermoplasten (primäres Recycling) sowie bei der Sinterung von Suspensions - PTFE zu RAM Ware, beim Molekulargewichtsabbau durch thermische Behandlung oder e- oder  $\gamma$ -Strahlenabbau zu Mikropulver (sekundäres Recycling), siehe Abbildung 104.

Der Großteil der Verarbeitungsabfälle wird derzeit nicht wiederverwendet sondern deponiert. Durch die jüngste Verschärfung der EU-Deponieverordnung ist allerdings diese Art der Entsorgung für Gewerbeabfälle nur noch in Sondermülldeponien möglich, bzw. muss aufwändig thermisch entsorgt werden. Dies betrifft sowohl die Prozessabfälle bei der Fluorpolymer-Herstellung als auch bei der Herstellung der Halbzeuge bzw. Endprodukte. Die thermische Entsorgung ist aufwändig und deshalb teuer, die spezifischen Verbrennungskosten liegen zwischen 0,5 – 1 €/kg Fluorkunststoff.

Erst recht existiert kein etablierter Entsorgungsweg für gebrauchte Fluorkunststoffe, sofern diese überhaupt getrennt werden. Die vorliegende Studie hat sich nur mit sortenreinen, nicht verunreinigten Einsatzmaterialien beschäftigt.

Ein vollständiges EoL (End-of-Life) Konzept für Fluorkunststoffe existiert bis jetzt nicht. Der weltweite Verbrauch an vollfluorierten Fluorkunststoffen (ohne Dispersionen) liegt bei etwa 60.000 to/a, in Europa bei etwa 19.000 to/a. Schätzungsweise fallen bei der Verarbeitung im Mittel etwa 10% als sortenreiner Abfall an, der für das Recycling überhaupt in Frage kommt.

Der Anteil, der derzeit beim primären und sekundären Recycling verwendet wird, ist nicht bekannt. Er dürfte aber höchstens bei einigen 100 Tonnen liegen. Das bedeutet, dass ein Großteil der Fluorkunststoffe, die bei der Verarbeitung als Abfall anfallen, derzeit deponiert wird.

Im Zuge der oben bereits erwähnten neuen EU Deponieverordnungen zum Siedlungsabfall und Gewerbeabfall, wird durch den Gesetzgeber diese Art der Entsorgung erschwert und macht das Recycling mittelfristig aus Kosten- und Umweltgründen zu einer attraktiven Alternative.

Ziel des Projektes ist daher die Schaffung von Grundlagen für einen ökonomisch und ökologisch zuverlässigen Prozess in mittelfristig zu errichtenden Anlagen zur Monomergewinnung aus Fluorpolymeren und fluorierten Reststoffen. Der Bau und der Betrieb einer ersten Pilot-Recycling-Anlage soll durch die Fa. Dyneon im Werk Gendorf im Rahmen eines Rücknahmenetzwerkes erfolgen, welches den Stoffkreislauf fluorierter Polymere und niedermolekularer Zwischenstufen schließt.

Im ersten Arbeitspaket wurden unterschiedliche Fluorpolymere und Compounds im Wirbelschichtreaktor pyrolysiert werden. Dazu wurde die im Vorprojekt aufgebaute Anlage insbesondere hinsichtlich der für Reihenuntersuchungen erforderlichen MSR-Technik umgerüstet. Die aufwendigste Änderung bestand in der Entwicklung und dem Aufbau einer dem Wirbelschichtreaktor

nachgeschalteten atmosphärischen Mikrowellen-Plasmazone, in der feinste aus dem Reaktor ausgetragene Partikel und Oligomere nachpyrolysiert werden, bevor sie in die Venturi-Quensche gelangen.

Es konnte gezeigt werden, dass bei der Depolymerisation von PTFE Compounds bei optimierten Prozessbedingungen die Monomere Tetrafluorethylen und Hexafluorpropen mit über 90 Gew% im Produktgas enthalten sind.

Für die teilfluorierten Polymere Ethylen-Propylen-Copolymer (FEP) konnten 86 Gew% und für Ethylen-PPVE-Copolymer (PFA) 77 Gew% der enthaltenen Monomere zurück gewonnen werden.

Das Fluidisiergas ist dabei entscheidend für die in der Wirbelschicht ablaufenden Sekundärreaktionen verantwortlich. Neben dem Konzentrations- und Temperatureinfluss konnte ein Einfluss von Wasserdampf auf die Depolymerisation beobachtet werden. Die Art des Energieeintrags bietet ebenfalls eine Möglichkeit die Produktzusammensetzung entscheidend zu verändern. Ein Hauptvorteil der Mikrowellenheizung liegt in der direkten Heizung des Wirbelgutes und der eintretenden PTFE Partikel an der Oberfläche des geheizten Wirbelgutes, was eine vollständige Zersetzung in die Monomere und Comonomere zur Folge hat.

Mit einer konventionellen Heizung kann die Ausbeute an Comonomeren durch die thermische Nachpyrolyse deutlich gesteigert werden. Eine Plasmanachbehandlung oligomerer Spalt- und Folgeprodukte wird aufgrund der vollständigen Zersetzung in die Monomere nicht erforderlich, jedoch können im Flugstrom ausgetragene PTFE Partikel pyrolysiert werden. Eine Plasmanachbehandlung der Produktgase führt zu einer Erhöhung von Hexafluorpropen und zur Erniedrigung von Tetrafluorethylen. Die oligomeren Spalt- und Folgeprodukte im Bereich von C5-C16, sowie Rekombinationen und Repolymerisation konnten unter den untersuchten Bedingungen nicht festgestellt werden. Eine Repolymerisation der Monomere konnte durch den Einsatz der Quensche erfolgreich verhindert werden.

Es wurde im Projekt eine Bewertungsmatrix für die drei untersuchten Technologien (Mikrowellen beheiztes Wirbelbett, konventionell beheiztes Wirbelbett sowie Rührbett) entwickelt. Als Kriterien wurden kostenrelevante Faktoren (Investition, Return on Invest, spezifischer Energieverbrauch, Ausbeute, Selektivität sowie laufende Produktionskosten, Reparaturaufwand) und Performance relevanten Faktoren (Flexibilität Einsatzstoff, Anlagenkomplexität, -verfügbarkeit, Ausschleusen von Rückständen, Scale up Risiken, Integration in die bestehende Monomeranlage) verwendet. Die Analyse ergab eine Präferenz für den Rührbett, gefolgt von dem Mikrowellen (MW)-beheizten Wirbelbett. Entscheidender Vorteil dieser beiden Verfahren gegenüber dem konventionell beheizten Wirbelbett ist der im Labormaßstab um den Faktor 4 günstigere spezifische Energieverbrauch von 16 bzw. 18 kJ/g gegenüber 66 kJ/g.

Die Stärken des Rührbetts liegen hauptsächlich in der einfacheren und robusteren Konstruktion verbunden mit Vorteilen bei der Produktaufgabe. Es wird deshalb der Rührbett und als Alternative das MW-beheizte Wirbelbett mit Wasserdampf in der Projektierung für die Pilotanlage favorisiert.

Der Vorteil des vorliegenden Konzepts liegt auch darin, dass die Pyrolyse der Fluorkunststoffe modular in eine bestehende Monomeranlage eingebunden werden kann und die bestehende Pyrolyse von R22 ergänzt. Die Verwendung der bestehenden TFE/HFP Destillation mit ihren Skaleneffekten ist aus Kostengründen unverzichtbar.

In der ersten Ausbaustufe der Pilotanlage sollen bis zu 350 to/a an sortenreinen Abfällen von Fluorkunststoffverarbeitern und bis zu 150 to/a Produktionsabfälle von Dyneon verarbeitet werden.

Die Beschränkung erfolgt zunächst produktseitig auf PTFE ohne Dispersionen und PTFE-Glascompounds bzw. PTFE-Kohlecompounds, weil hier aus den Laborversuchen hohe Ausbeuten erhalten wurden. Diese Produktgruppen haben hohe Priorität, weil dafür keine andere sinnvolle Verwertung existiert.

Die Befragung der Kunden der Dyneon GmbH hat gezeigt, dass bereits heute großes Interesse besteht, ein mögliches Rücknahmenetzwerk in Anspruch zu nehmen.

Die Logistik um die Reststoffe zur Rückgewinnung der Monomere zum Hersteller zu transportieren existiert bereits, weil man hierzu die Transportwege der Fluorpolymer-Produkte zum Kunden in umgekehrter Richtung nutzen könnte. Folglich ist der Zeit bestimmende Schritt zur Implementierung eines Rücknahmekonzeptes die Konzeption und Errichtung einer Pilotanlage zur Verwertung von Fluorpolymerreststoffen.

Sobald Kapazitäten zur Rückgewinnung von Monomeren aus Fluorpolymerreststoffen zur Verfügung stehen, könnten entsprechende Reststoffe beim Verwerter angeliefert werden.

Eine vertragliche Regelung, z.B. hinsichtlich Transportkostenübernahme durch den Versender und die langfristige Regelung von Mindestanlieferungsmengen, mit Fluorpolymerverarbeitenden Betrieben bildet hierzu die Grundlage.

Da das Angebot an recycelbaren Material vermutlich die Kapazität der Pilotanlage überschreitet, soll die Rücknahme zunächst auf Europa, in erster Linie Deutschland und auf Kunden von Dyneon beschränkt werden.

## 6 Einleitung

Perfluorierte Polymere gehören mit zu den stabilsten organischen Verbindungen, sowohl hinsichtlich der chemischen Resistenz als auch der thermischen Beständigkeit. Aufgrund der Langlebigkeit und der sehr unterschiedlichen Einsatzgebiete von Fluorpolymeren existieren zurzeit keine umfassenden, nachhaltigen Recycling-Konzepte. Lediglich für ungefüllte, saubere und sortenreine perfluorierte Polymere besteht eine Möglichkeit für stoffliches Recycling, z. B. die Herstellung von niedermolekularen Pulvern durch Strahlenabbau oder thermischen Abbau. Der Großteil der Produktionsabfälle sowie gebrauchte fluorhaltige Polymere werden derzeit über Sondermülldeponien entsorgt. In kleinerem Maßstab findet internes thermisches Recycling statt, bei dem fluorierte niedermolekulare Verbindungen in anorganisches Fluorid überführt werden und das entstandene  $\text{CaF}_2$  auf Deponien verfüllt wird [3].

Gleichwohl sind fluorierte Polymere Idealkandidaten für das stoffliche Recycling; speziell die perfluorierten Polymere lassen sich als eine der wenigen Polymerklassen in die Monomerbestandteile **Tetrafluorethylen** – TFE und **Hexafluorpropylen** – HFP, spalten. Diese Eigenschaft wird bisher nur im Bereich der Beschichtungstechnologie genutzt, wo **Polytetrafluorethylen**, PTFE direkt als Target für die unterschiedlichsten Ablationsverfahren dient, beispielsweise zur Abscheidung von PTFE Filmen [5]. Die Übertragung des Ablationsverfahrens auf industrielles stoffliches Recycling ist aus energetischen wie verfahrenstechnischen Gründen nicht sinnvoll.

Im Labormaßstab sind bereits klassische Verfahren zum stofflichen Recycling von Polymeren bei reinem PTFE untersucht worden [1,2,4]. Allerdings ist die Skalierung dieser Laborverfahren –

Sandwirbelbett [1] bzw. Wirbelschichtreaktor [2] – trotz intensiver Untersuchungen Mitte der 90-er Jahre bisher nicht erfolgt, sowohl aus sicherheitstechnischen als auch aus wirtschaftlichen Gründen.

Es besteht daher Handlungsbedarf, durch Entwicklung einer industriell umsetzbaren neuen Technologie zur Rückgewinnung von Monomeren aus fluorierten Polymeren ein stoffliches Recycling dieser wichtigen Verbindungen zu ermöglichen und so die Attraktivität für Maßnahmen zu erhöhen, die den Stoffkreislauf schließen. Wegen der Zerfallsneigung sowie der Toxizität der entstehenden Monomere sollte die industrielle Umsetzung des stofflichen Recycling im Verbund mit einer existierenden Fluormonomer-Anlage erfolgen, da hier alle sicherheitsrelevanten Einrichtungen sowie die notwendige Expertise im Umgang mit den Monomeren vorhanden sind.

## 7 Ziel des Vorhabens

Ausgehend von der bestehenden Wirbelschicht-Laboranlage, die an der Universität Bayreuth in Kooperation mit der Fa. Dyneon und mit InVerTec aufgebaut und im September 2006 in Betrieb genommen wurde, sollten durch Untersuchung unterschiedlicher Prozessvarianten und unterschiedlicher Plasma-Prozessschritte Erkenntnisse für den Bau und sicheren Betrieb von entsprechenden Pilotanlagen für das stoffliche Recycling einer Vielzahl von fluorierten Reststoffen gewonnen werden. Die bestehende Anlage musste dazu in wesentlichen Teilen modifiziert und ergänzt werden, wobei die bereits bestehende sicherheitsrelevante Peripherie weitgehend erhalten werden sollten.

Ziel des Projektes war die Schaffung von Grundlagen für einen ökonomisch und ökologisch zuverlässigen Prozess in mittelfristig zu errichtenden Anlagen zur Monomergewinnung aus Fluorpolymeren und fluorierten Reststoffen. Der Bau und der Betrieb einer ersten Recycling-Anlage würde durch die Fa. Dyneon im Werk Gendorf im Rahmen eines Rücknahmenetzwerkes erfolgen, welches den Stoffkreislauf fluorierter Polymere und niedermolekularer Zwischenstufen schließt. Dieses Rücknahmenetzwerk wird mittelständischen Unternehmen zur Verfügung stehen.

In Abbildung 1 ist der Fluorkreislauf gemäß dem Stand der Technik (schwarze Pfeile) und der aus dem aus dem Projektverlauf zu erwartende Kreislauf (rote Pfeile) dargestellt.

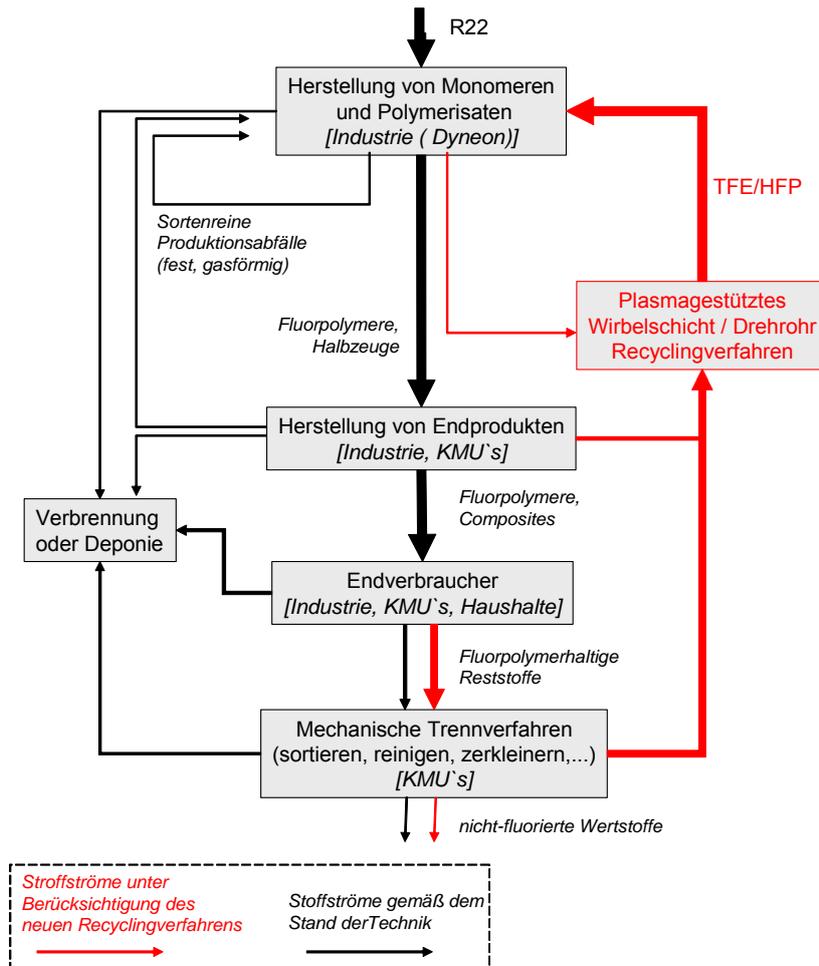


Abbildung 1 Fluorkreislauf

## 8 Arbeitsplan

Das Projekt war zunächst auf 2 Jahre befristet und wurde 3 Monate kostenneutral verlängert.

Es gliedert sich gemäß Antrag in folgende Arbeitspakete:

**Tabelle 1      Arbeitspakete**

<b>AP 1 Stoffkreislauf: Perfluorierte Polymere</b>	1.1 Umbau des Hybrid beheizten Wirbelschichtreaktor mit separater Plasmazone, Anpassung der Mess-, Regel, und Sicherheitstechnik 1.2 Untersuchung des Pyrolyseverhalten und Optimierung der Prozessparameter im Versuchsaufbau gemäß 1.1 von a) PTFE, PTFE-Compounds und incl. PTFE aus Textilien b) PFA, FEP und Ionomere 1.3 Planung, Beschaffung und Aufbau eines resistiv beheizter Drehrohfen mit nachfolgender Plasmazone 1.4 Untersuchung des Pyrolyseverhalten und Optimierung der Prozessparameter der in 1.2 genannten perfluorierten Polymere im Versuchsaufbau gemäß 1.3 1.5 Bewertung des Pyrolyseverhaltens der perfluorierten Polymere und Vergleich von Wirbelschicht- und Drehrohrprozess
<b>AP 2 Stoffkreislauf: Teilfluorierte Polymere</b>	2.1 Übertragung des Know-how's zur Pyrolyse aus AP1 auf teilfluorierte Polymere (sowohl für den Wirbelschicht als auch für Drehrohrprozess): a) Elastomere b) ETFE, THV 2.2 Optimierung der Prozessparameter und Bewertung
<b>AP 3 Stoffkreislauf: Fluorierte niedermolekulare Verbindungen</b>	3.1 Umbau des Hybrid beheizten Wirbelschichtreaktors mit separater Plasmazone für die Injektion von Flüssigkeiten a) Fluorierte niedermolekulare Verbindungen b) Flüssige Mehrstoffgemische (z.T. auch chlorierte Verbindungen) 3.2 Optimierung der Prozessparameter und Bewertung
<b>AP 4 Bewertung und Scale-up</b>	4.1 Abschließende Bewertung der Wirbelschicht- im Vergleich zur Drehrohrtechnologie 4.2 energetische, wirtschaftliche und ökologische Bewertung hinsichtlich einer großtechnischen Einsatzes der Technologie 4.3 Konzeption eines Pilotanlage und Aufstellung eines Pflichtenheftes 4.4 Aktualisierung des Verwertungsplanes aus dem Projektantrag 4.5 Konzeptionierung einer Rücknahmenetzwerkes

Im ersten Arbeitspaket wurden unterschiedliche Fluorpolymere und Compounds im Wirbelschichtreaktor pyrolysiert werden. Dazu wurde die im Vorprojekt aufgebaute Anlage insbesondere hinsichtlich der für Reihenuntersuchungen erforderlichen MSR-Technik umgerüstet. Die aufwendigste Änderung bestand in der Entwicklung und dem Aufbau einer dem Wirbelschichtreaktor nachgeschalteten atmosphärischen Mikrowellen-Plasmazone, in denen feinste uns dem Reaktor ausgetragene Partikel und Oligomere nachpyrolysiert werden, bevor sie in die Venturi-Quensche gelangen.

Die wesentlichen Parameter sind dabei die nur äußerst kurzzeitig wirkende hohe lokale Temperatur und die Möglichkeit zur sofortigen Quensche der Bruchstücke ohne Bildung gefährlicher Substanzen.

Das im Arbeitspaket 1 gewonnene Know-how sollte im 2. Arbeitspaket auf teilfluorierte Polymere übertragen werden.

Im Arbeitspaket 3 sollte der Wirbelschichtreaktor für eine Flüssiginjektion von fluorierten niedermolekularen Verbindungen modifiziert werden.

Zum Abschluss des Projektes sollten in einer 3-monatigen Studie die Wirbelschicht- und mechanischen Fluidisierverfahren sowie die nachgeschaltete Plasmapyrolyse vergleichend bewertet werden.

Neben einer Berechnung des jeweiligen spezifischen Energiebedarfs für den Pilotmaßstab sollte die Wirtschaftlichkeit der Verfahren unter Berücksichtigung ökologischer Gesichtspunkte abgeschätzt werden.

Für das günstigste Verfahren sollte ein Konzept und ein Pflichtenheft für die Pilotanlage erstellt werden. Der im Antrag erstellte Verwertungsplan soll überprüft, aktualisiert und entsprechend dem aktuellen Kenntnisstand ein Konzept für ein Rücknahmenetzwerk erstellt werden.

## 9 Charakterisierung der Edukte

### 9.1 Fluorierte Kohlenwasserstoffe

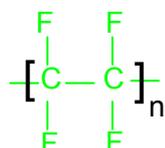
Fluorierte Kohlenwasserstoffe werden entsprechend ihrer Einsatzgebiete an die unterschiedlichen Anforderungen verschieden modifiziert. Dies wird durch die Beimischung artfremder Substanzen (Compounds), den Einbau von chemischen perfluorierten, teilfluorierten oder unfluorierten Copolymeren, den Einbau von Fremdatomen (z.B. Sauerstoff als Ether, Sulfongruppen) erzielt. Ein Recyclingkonzept muss nicht nur mit diesen unterschiedlichen Stoffen mit möglichst hoher Ausbeute umsetzen können, sondern zusätzlich auch robust gegenüber weiteren Verunreinigungen, die durch den Verarbeitungsprozess bei dem Hersteller nachgestellten Produktionsbetrieb eingebracht werden, sein. Da ein Verschnitt möglicher Recyclate in der Evaluierungsphase die Auswertung der Versuchsergebnisse gravierend erschwert, wurde eine Versuchsmatrix aufgestellt, die aus allen möglichen Stoffklassen eine repräsentative Substanz enthält. Durch die Versuche an der Einzelsubstanz werden dann Rückschlüsse auf das Gesamtverhalten gewonnen.

### 9.2 Strukturformeln der Komponenten

Die Farben schematisieren die Zusammensetzung des Polymers aus den Monomeren.

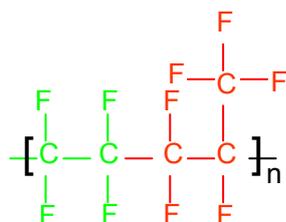
#### 9.2.1 Perfluorierte Polymere

PTFE (TFR1105, Telomerstaub, TF4215 [Compound])



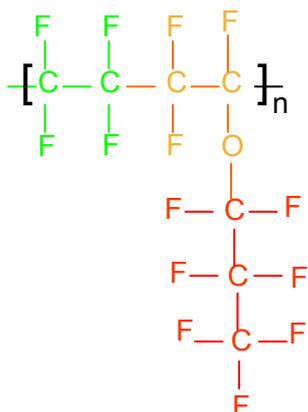
PTFE wird aus dem Monomer TFE hergestellt. TFE ( $\text{C}_2\text{F}_4$ ) hat ein Molgewicht von 100 g/mol. PTFE wird im Projekt als reines, vorgesintertes PTFE (TFR1105), als Compound mit einem Graphitanteil von 23 Gew% und als Filterfeinstaub (Telomerstaub) mit einem niedrigeren Molgewicht bezogen auf das Polymer eingesetzt.

FEP (FEP6322)



FEP wird aus TFE und als Copolymer HFP hergestellt. HFP ( $\text{C}_3\text{F}_6$ ) hat ein Molgewicht von 150 g/mol. Die Gewichtsanteile im Polymer sind TFE:HFP=4:6.

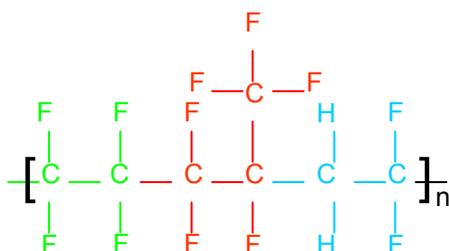
PFA (PFA6515)



PFA ist ein Ether und enthält eine über das Sauerstoffatom an das Grundmolekül angebundene  $\text{C}_3\text{F}_7$  Seitengruppe. Hergestellt wird das Molekül über die Synthese aus TFE und Perfluorvinylether. Der Anteil der Seitengruppen betragen 4 Gew%.

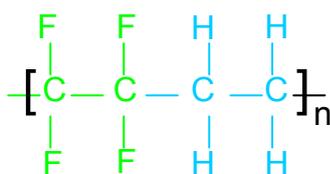
### 9.2.2 Teilfluorierte Polymere

THV (THV815)



THV ist ein Copolymer aus drei verschiedenen Polymeren. Es besteht aus den perfluorierten TFE, HFP und dem teilfluorierten Vinylideneffluorid. Der  $\text{CH}_2$  Anteil im Polymer beträgt 4 Gew%.

ETFE (ET6235A)



ETFE ist ein Copolymer hergestellt aus TFE und Ethen. Der  $\text{CH}_2$  Anteil beträgt 22 Gew%.

### 9.2.3 Flüssige fluorierte Reststoffe

PPVE-2:

Perfluorpropoxy-propylvinylether ist ein perfluorierter Ether. Das  $\text{O}/\text{CF}_2$  Verhältnis ist  $\frac{1}{4}$ .



HFE (HFE7100):

Methylperfluorisobutylether ist ein teilfluorierter Ether. Das Verhältnis von  $\text{O}/\text{CF}_2$  ist wie beim PPVE-2  $\frac{1}{4}$ . Das Verhältnis von  $\text{CH}_2$  zu  $\text{CF}_2$  ist ebenfalls  $\frac{1}{4}$ .



## 10 Reaktorauswahl

Voraussetzung zur erfolgreichen Depolymerisation perfluorierter Polymere ist der Eintrag der benötigten Energie an den Ort des Kettenbruchs. Damit ist die Wahl des Energieeintrages in den Pyrolysereaktor eine Kernfrage des Projektes. Technisch wird diese Notwendigkeit durch die Eigenschaften fluorierter Polymere erschwert:

- über 20°C schmierig bei Scherkräften (Förderung)
- erweichen bei höheren Temperaturen >250°C (Thermoplast)
- adhäsiv bei höheren Temperaturen (verkleben Reaktor)
- unzureichende Wärmeleitfähigkeit für den Einsatz in großen Reaktoren bei hohen Pyrolysetemperaturen >550°C
- unkontrollierte Repolymerisation der Monomere bei Pyrolysetemperatur (Verweilzeiteinstellung)

Für den industriellen Einsatz der Pyrolyse ergeben sich somit folgende Anforderungen an den Reaktor:

- Begrenzung der Dimensionen des Eduktpartikels
- Schnelles Aufheizen der Polymerpartikel von Fördertemperatur 20°C auf Pyrolysetemperatur >550°C
- Schnelle Energiezufuhr in das Partikel
- Quenchen des Pyrolyseproduktes

Aus diesem Anforderungsprofil wurden die Reaktortypen Mikrowellenwirbelschicht, konventionelle Wirbelschicht und Rührbett als Versuchsreaktoren ermittelt. Die mechanische Durchmischung mit erzwungener Konvektion oder Fluidisierung des Wirbelbettes wird benötigt, um die Partikel zu vereinzeln, das mikroskopische Temperaturprofil einzustellen und die Pyrolyseprodukte schnell aus dem Reaktor auszutragen.

Die in der Wirbelschicht durch die Bedingung der Fluidisierung begrenzte Breite der Verweilzeiteinstellung kann im Rührbett durch die Einstellung der Betthöhe und der erzwungenen Konvektion in wesentlich weiten Grenzen erfolgen.

Der für die Zersetzung der perfluorierten Polymere notwendige Wärmeenergieeintrag erfolgt im Rührbettreaktor über Wärmeleitung in das Bett. Im Gegensatz dazu wird die Energie in der Mikrowellenwirbelschicht durch die Volumenheizung in den Partikeln des Bettes selbst generiert. Dadurch entsteht in beiden Reaktortypen ein anderes Temperaturprofil: Im Rührbett haben Gasphase und Bett annähernd die gleiche Temperatur, im Wirbelbett sind die Partikel deutlich überhitzt.

Des Weiteren ist der Rührbettreaktor mit seiner mechanischen Durchmischung wesentlich robuster gegen lokale "Verklebungen" durch unzersetztes, klebriges PTFE. Diese Probleme wurden in der konventionellen Wirbelschicht beobachtet, welche den schlechtesten Wärmeeintrag in die Reaktormitte und das Pyrolyseedukt hat.

Aus Versuchen an diesen unterschiedlichen Reaktorkonzepten sollen die Parameter identifiziert werden, die für die oben postulierten Anforderungen an einen Industrieprozess Relevanz besitzen.

Um Nebeneffekte auszuschließen wurde in allen Fällen die Konfektionierung, Produktaufarbeitung und Analytik identisch belassen und nur die Reaktortypen ausgetauscht.

## 10.1 Wirbelschichtanlage

Die Versuchsanlage (siehe Abbildung 2) kann in 5 verschiedene Bereiche eingeteilt werden:

1. Konfektionierung
2. Reaktor
3. Quensche
4. Abgasaufbereitung
5. Prozessüberwachung

Im Bereich der Konfektionierung werden die unterschiedlichen Prozessgase sowie das Edukt und Wasserdampf zur Verfügung gestellt. Die Prozessgase sind Wasserstoff für den Betrieb des Flammenionisationsdetektors (FID), Argon und Wasserdampf als Fluidisiergase. Helium dient als Lecksuchgas und als GC-Trägergas. Dampf wird durch einen Dampferzeuger (DE) zur Verfügung gestellt. Die Gase werden mittels Massflowcontroller (MFC) geregelt und durch einem Gasvorerhitzer (GH) auf ca. 400 °C aufgeheizt. Das Fluidisiergas wird von der Mikrowelle nicht geheizt. Bei Dampffluidisierung muss Kondensation im Drucktopf vermieden werden, weshalb ausreichend Energie vor dem Reaktor auf das Fluidisiergas übertragen werden muss (es wird mit überhitztem Dampf bei 1 bar gearbeitet).

Das Edukt wird in einem gekühlten Vorratsbehälter (VB) gelagert. Die Eduktförderung erfolgt über eine Dosierschnecke (DS) in die Jet-Zuleitung, über die die Partikel bei Raumtemperatur pneumatisch in den Reaktor gefördert werden.

Der Reaktor selbst unterteilt sich in Wirbelschicht (WS) und Plasmanachbehandlung (PK). Im Reaktor wird das SiC Wirbelbett durch Mikrowellenstrahlung, welche durch Magnetron 1 und 2 (MAG 1-2) erzeugt wird, auf ca. 600-800 °C aufgeheizt.

Die Mikrowellen-Anschluss-Leistung pro Magnetron beträgt 2 kW, wovon ein gewisser Anteil (zwischen 10-15%) reflektiert wird. Die Eduktpartikel fliegen in die Wirbelschicht und werden durch das SiC Wirbelbett bis zur Schmelztemperatur aufgeheizt. Durch weitere Aufheizung der erweichten Eduktpartikel steigt die Edukttemperatur bis zur Zersetzungstemperatur, die bei den Eduktpolymeren zwischen 550-650 °C anzusiedeln ist.

Die gasförmigen Zersetzungsprodukte entweichen aus der Schmelze, bis das Partikel komplett zersetzt ist. Die Produktgase vermischen sich mit dem Fluidisiergas und werden von diesem aus der Wirbelschicht abtransportiert. Neben den Produktgasen werden Feinstpartikel als Flugstrom aus der Wirbelschicht ausgetragen. Dieser Flugstrom und entstandene Oligomere können mittels einer weiteren Mikrowellenzone (PK) einer Plasmanachbehandlung unterzogen werden. Nach der Plasmanachbehandlung mündet das Steigrohr in den Krümmer (KH5), der mit einer konventionellen Heizung das Produktgasgemisch auf über 300 °C hält um eine Kondensation von Wasser und Hochsiedern zu verhindern.

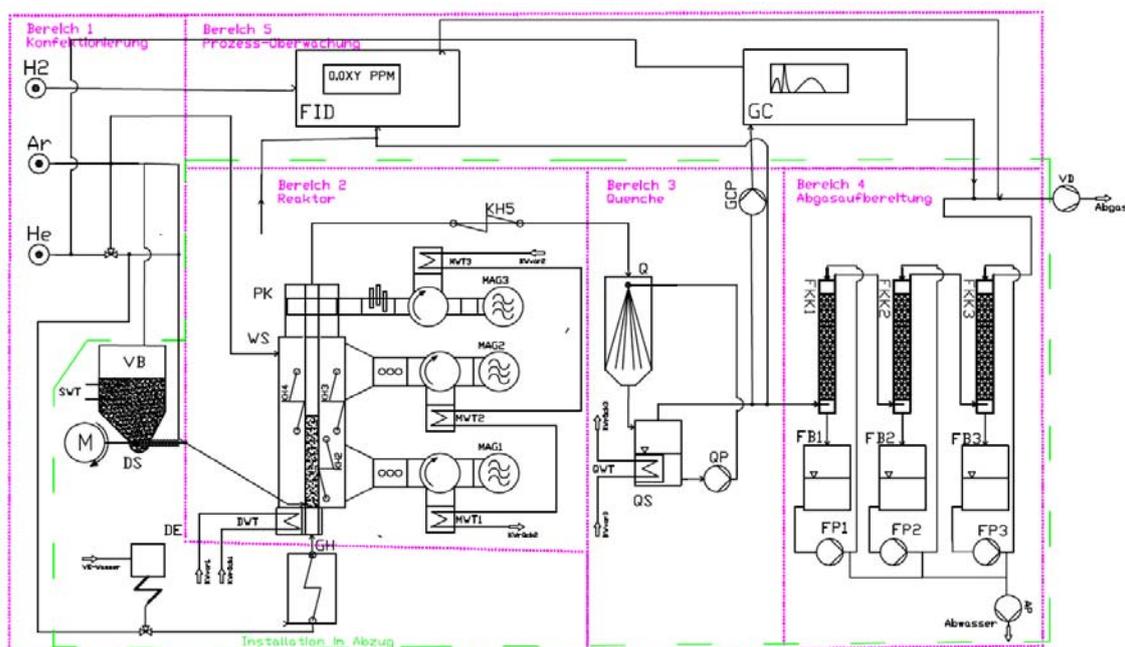
Nach dem Krümmer werden die Produktgase in einer Venturi-Quensche binnen kürzester Zeit auf unter 50 °C gequenscht. Als Quenschmedium wird wässrige KOH mit pH 13 verwendet, welche zur Pufferung entstandener Flusssäure dient. Die extrem starke Flusssäure muss abgepuffert werden, da es sonst zu einer verstärkten Anlagenkorrosion kommt. Ersetzen durch: Durch die direkte Entfernung der Flusssäure in der Quensche wird ein aufwendiges, späteres Abtrennen vermieden. Der als

Fluidisergas verwendete Wasserdampf kondensiert in der Quensch. Das Quenschmedium wird im Pumpensumpf (QS) bevorratet und durch eine Quenschkühlung (QWT) auf Raumtemperatur gehalten. Ausgetragene Feinstpartikel werden infolge der Tangential-Strömung im Pumpensumpf vom Gasstrom abgetrennt und sammeln sich dort an.

Das Gas verlässt den Pumpensumpf und durchströmt einen Tropfenabscheider. Vom Gasgemisch wird direkt nach der Quensch kontinuierlich ein Gasstrom über eine Schlauchpumpe (GCP) in die Propenschleife des Gaschromatographen (GC) gefördert. Die Produktgase werden durch drei Füllkörperkolonnen (FKK 1-3) geleitet, in denen sie über Chemisorption in isopropanolischer KOH vernichtet werden.

In der Technikumsanlage wird aufgrund der problematischen Handhabung von TFE auf eine Speicherung der Produktgase verzichtet. Das gereinigte Abgas wird über den Abzug abgeführt. Die Anlage hat eine Förderkapazität von bis zu 8 g/min an festem Edukt. Die Prozessüberwachung besteht aus der Messdatenerfassung, einem FID, der Mikrowellensteuerung, der Vorerhitzersteuerung und dem GC. In der Anlage befinden sich 5 Temperatursensoren, ein Pyrometer zur Temperaturbestimmung im Reaktor und zwei Drucksensoren zur Bestimmung der Druckdifferenz über die Anlage. Ein Differenzdruckmesser im Vorratsbehälter dient der Überwachung der Eduktförderung.

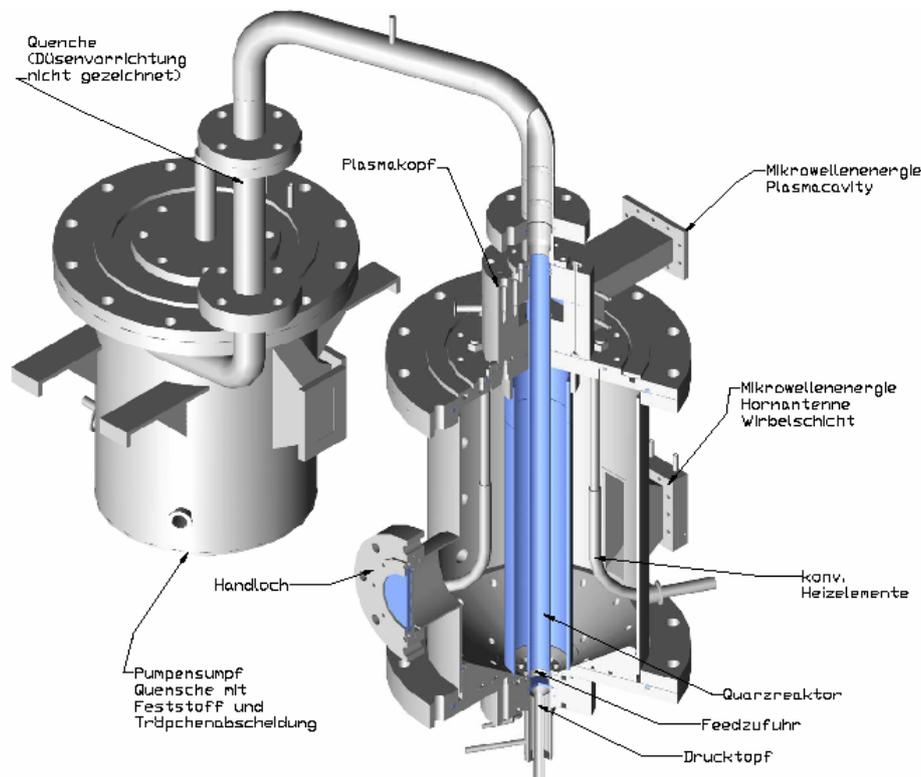
Die Messinstrumente werden von einem Fieldpoint® Bussystem aufgenommen und die Messdaten über einen A/D-Wandler an den Messrechner zur Visualisierung und Aufzeichnung übergeben. Die vorhandene Messsoftware wurde um die Erfassung der Volumenströme des MFC sowie der FID Messwerte erweitert. Daten, die nicht mit dem Messrechner erfasst werden können, wie z.B. die Mikrowellenleistung, werden manuell im Versuchsprotokoll erfasst.



<b>VB</b> Vorratsbehälter	<b>WS</b> Wirbelschicht	<b>QS</b> Quenchensumpf
<b>M</b> Schneckenmotor	<b>PK</b> Plasmakopf	<b>QP</b> Quenchpumpe
<b>DS</b> Dosierschnecke	<b>MAG 1-3</b> Magnetron	<b>AP</b> Abwasserpumpe
<b>SWT</b> Schneckenkühlung	<b>KH 1-5</b> konventionelle Heizung	<b>GCP</b> GC-Schlauchpumpe
<b>DE</b> Dampferzeuger	<b>MWT 1-3</b> Magnetronkühlung	<b>FB 1-3</b> Wäscherbehälter
<b>GH</b> Fluidisiergasvorerhitzer	<b>Q</b> Quenche	<b>FKK 1-3</b> Füllkörperkolonnen
<b>DWT</b> Dichtungskühlung	<b>QWT</b> Quenchkühlung	<b>FP 1-3</b> Wäscherpumpen

Abbildung 2 Verfahrensfliessbild der Versuchsanlage

Abbildung 3 zeigt eine 3D-Darstellung des im Rahmen des Projektes aufgebauten Reaktors mit Plasmanachpyrolyse Einheit.



**Abbildung 3** Darstellung des 3-Zonen Reaktors zur Depolymerisation von PTFE

Die Pyrolyse erfolgt in drei Schritten:

1. Zersetzung bei moderaten Temperaturen (400-700°C) in der Wirbelschicht
2. Spontane Zersetzung verbliebener Oligomere und feiner PTFE Partikel zu den Monomeren unter Plasmabedingungen bei kurzen Verweilzeiten.
3. Sofortige Quenche der Pyrolyseprodukte mit Wasser um eine erneute Polymerisation zu unterbinden

Zur Prozessüberwachung wurde eine Lab-View® basierte Steuerung und eine Messwerterfassung entwickelt.

## 10.2 Simulation der Mikrowellen-Feldverteilung im Wirbelschichtreaktor

Durch Simulation mit der Software Quickwave 3D konnte die Feldverteilung im Resonatorraum unter Verwendung folgender Annahmen bestimmt werden.

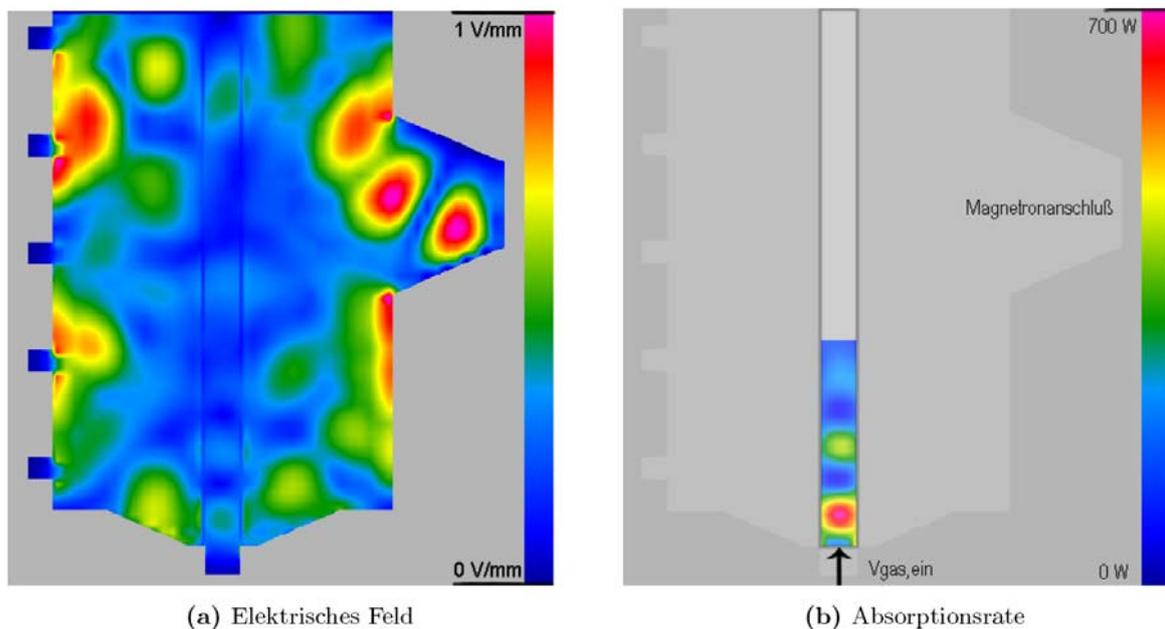
- Wirbelbett (SiC)

- Schüttung aus SiC-Partikeln, d.h.

- \* Volumenanteil SiC 13,9 Vol%

- \* Stoffeigenschaften als Mischung aus SiC und Ar oder Wasserdampf

- \* Fluidisdichte  $0,45 \text{ g/cm}^3$
- \*  $\epsilon_r$  als Funktion von  $(V_i/V_0)$
- \*  $c_p, s$  als Funktion von  $(m_i/m_0)$
- \* Temperatur  $500 \text{ }^\circ\text{C}$
- statische Simulation, d.h. keine bewegten Teilchen
- Stoffwerte als zeitlicher und räumlicher Mittelwert
- Quarzrohr: keine dielektrischen Verluste
- Metallische Reaktorwand: ideal elektrisch leitend
- Quelle
  - $f = 2,45 \text{ GHz}$
  - PMW =  $1500 \text{ W}$  (Amplitude 38.7)
- Simulation (Mittelung)
  - Software Quickwave 3D ([www.qwed.com.pl](http://www.qwed.com.pl))
  - FDTD-Methode
  - E- und H-Feld im zeitlichen Mittel dargestellt
  - Energiedissipation im zeitlichen Mittel



**Abbildung 4** Simulation des elektrischen Feldes im Resonatorraum und der örtlichen Verlustleistung im Steigrohr

Abbildung 4 zeigt die Ergebnisse der E-Feld-Simulation und der Absorptionsrate im Resonatorraum der Anlage. In der Mitte des Resonatorraumes befindet sich das Steigrohr. Die farblich dargestellte E-Feldstärke in V/mm ist auf maximal 1 V/mm skaliert. Hohe Feldstärken bilden sich erwartungsgemäß an den seitlichen Hornantennen, die über Hohlleiter mit dem Magnetron verbunden sind. Im unteren Bereich der Wirbelschicht liegt das lokale Maximum des E-Feldes bezogen auf das Steigrohr. Die

dazu gehörige Absorptionsrate ist in Abbildung 4 rechts dargestellt. Sie bewegt sich zwischen 0 und 700 W auf der farblichen Skala von blau bis rot. Durch die hohen dielektrischen Verluste der SiC-Partikel befindet sich die maximale Energieabsorption der Wirbelschicht oberhalb der Quarzfritte. Durch die hohe Turbulenz der Partikel ist eine gleichmäßige Erwärmung gewährleistet.

## 10.3 Rührbettreaktor

Alternativ zur Fluidisierung mit einem Fluidisiergas sollte die mechanische Fluidisierung untersucht werden. Vorteile der mechanischen Fluidisierung gegenüber der Gas fluidisierten Wirbelschicht sind insbesondere:

- kein Energiebedarf zum Aufheizen und Abkühlen des inerten Fluidisiergas
- einfache Prozesskontrolle (kein Zusammenbrechen des Wirbelbettes bei Verklebungen)

Es wurde daher zunächst ein Konzept für ein Labor-Drehrohr entwickelt. Das Drehrohr sollte von außen resistiv beheizbar sein und zusätzlich kann Mikrowellenstrahlung über ein heißes Antennensystem in den Reaktor eingespeist werden, um das SiC-Bett auf Pyrolysetemperatur zu heizen.

Die Mikrowellenfeldverteilung im Drehrohrföfen wurde für unterschiedliche Geometrien modelliert (siehe Zwischenbericht).

Vorteile des Reaktortyps sind

- homogene Temperaturverteilung
- Feststoffaustrag einfach
- Scale-Up fähig

Die Nachteile des Systems sind

- hoher Konstruktionsaufwand für die Hochtemperatur-Dichtungssysteme
- Wandablagerungen
- Der Antrieb und die Mikrowelleneinspeisung sind aufgrund der hohen Dichtigkeitsanforderungen störanfällig.

In Vorversuchen konnte zudem gezeigt werden, dass eine Steuerung der Verweilzeit nur sehr eingeschränkt möglich ist.

Bei dem Projektmeeting am 29.04.08 wurde von den Projektpartnern daher vereinbart, alternativ eine mechanische Fluidisierung in einem Rührbettreaktor zu untersuchen.

Eigenschaften des Rührbettreaktors:

- kein Fluidisiergas erforderlich
- moderater Wärmeübergang
- lange Verweilzeiten zum Wirbelbett
- keine Kanal-/ Blasenbildung, enge Verweilzeitverteilung
- die Verweilzeit kann über die Betthöhe gesteuert werden
- Additive können kontinuierlich ausgeschleust werden

- kein Ausschleusen des Bettmaterials erforderlich
- geringer Verschleiß durch Verwendung von Keramik-Kugeln
- Eine höhere Heizleistung könnte durch direkte Beheizung des Kugelbettes realisiert werden.

Um möglichst keine sekundären Effekte auf die Versuchsergebnisse zu haben wird das Rührbett in die Peripherie der Wirbelschicht eingebaut. Daher unterscheiden sich beide R&I Fließbilder nur im Reaktorbereich. Das R&I Fließbild ist in Abbildung 5 dargestellt.

Der Rührbettreaktor wurde so konzipiert, dass über den Deckel mittels Förderscheibe und erzwungener Konvektion die PTFE Partikel in den Reaktor gefördert werden. Um eine Erwärmung der Schnecke durch Wärmestrahlung zu vermeiden wurde der Stutzen in den Reaktor abgewinkelt

Die Partikel fallen dann auf das mechanisch durchmischte Rührbett. Der Rührer wird über eine durch den Deckel mit dem Motor verbundene Welle angetrieben. Das Bett läuft auf einem Rost, durch das die Pyrolysegase zu dem im Behälter zentrisch angeordneten Abgasstutzen müssen. Hier ist auch ein Feststoffsiphon angebracht, um Compounds und Pyrolyserückstände aufzunehmen. Hinter dem Siphon schließt sich direkt der Übergang zur Quenschicht an.

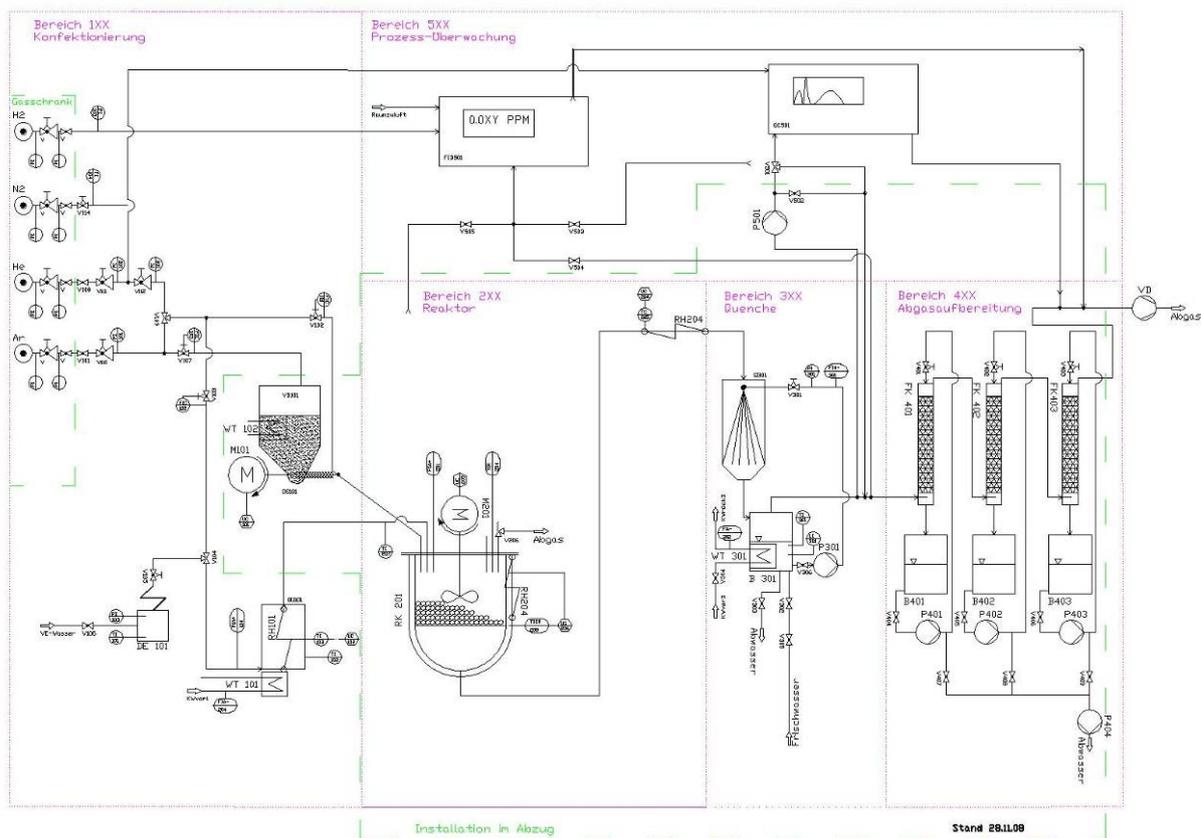


Abbildung 5 R&I Fließbild der Rührbetтанlage

Ebenfalls über den Deckel sind die Messgeräte für Druck und Temperatur und das Sicherheitsventil angeschlossen. Drucksensor und Sicherheitsventil werden mit Inertgas gespült. Die Abbildung 6 gibt eine Ansicht der Rührbetтанlage wieder sowie einen Querschnitt durch die Konstruktion.

Als Bettmaterial werden  $ZrO_2$  Kugeln verwendet, die sowohl chemisch als auch temperaturbeständig sind und als Mahlhilfe auch in industriellen Mengen verfügbar sind

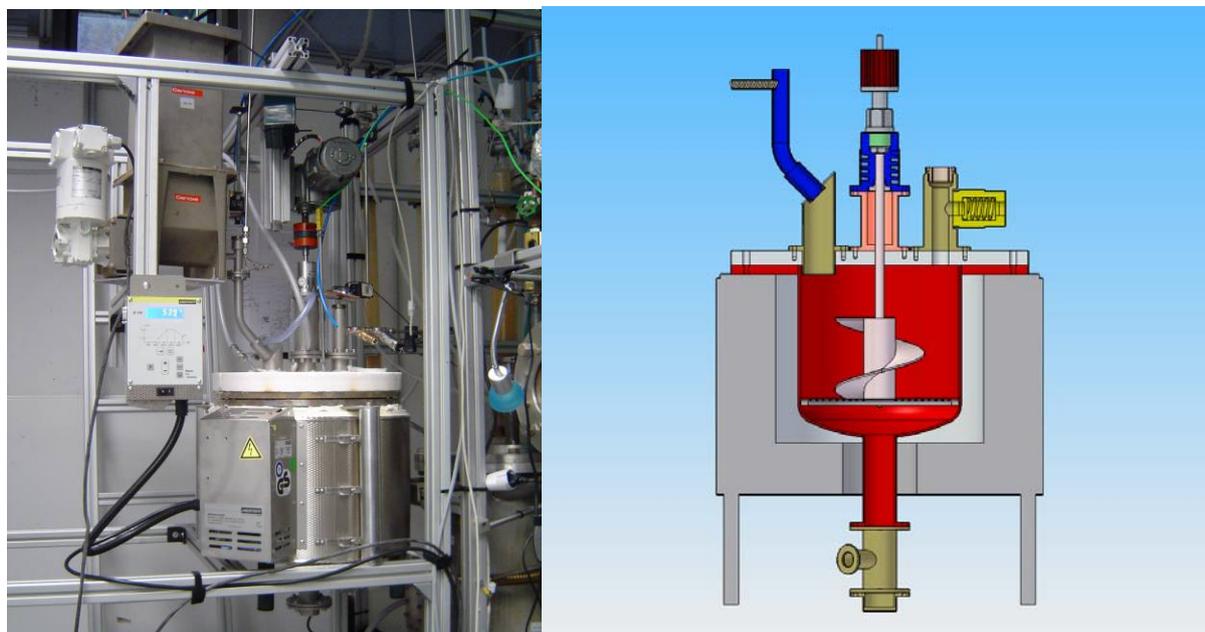


Abbildung 6 links: Rührbett bei Inbetriebnahme; rechts: Schema der Konstruktion

## 10.4 Verdüsung flüssiger fluorierter Reststoffe

Um analog zur Feststoffpyrolyse eine möglichst schnelle Zersetzung erzielen zu können, wurde eine Verdüsungseinrichtung für das Rührbett entwickelt. Diese besteht aus einer Pumpe-Düse-Anordnung, durch die das Edukt zur kleinen, schnell erheizbaren und zersetzbaren Nebeltröpfchen verdüst wird.

Diese Düse mit Wärmestrahlungsblende wird anstatt des Fallrohres mit Feststoffförderung eingesetzt. Die Anordnung ist dem bewährten Fallrohr ähnlich, nur dass anstatt der Förderschnecke eine Düse das flüssige Edukt in das mit einer Tangentialströmung beaufschlagte Fallrohr vernebelt eindüst. Die Tangentialströmung minimiert den Kontakt von Tröpfchen mit der heißen Wand des Fallrohres. Als Pumpe wurde eine Schlauchpumpe „Watson Marlow 505U“, und als Düse eine „Fluidics 0,3 GPH“ mit einem Öffnungswinkel von  $45^\circ$  eingesetzt

## 10.5 Sicherheitsmaßnahmen

Aufgrund der Gefährdung von Mensch und Umwelt durch fluorierter Kohlenwasserstoffe, insbesondere Fluorophosgen, Flusssäure, Perfluoralkansäure (PFOA) und dem Oktafluorisobuten sind aufwendige Sicherheitsmaßnahmen an der Anlage notwendig. Hierzu wurde ein mehrstufiges Sicherheitskonzept entwickelt, welches sich in folgende Teilbereiche gliedert.

1. Anlagendichtigkeit
2. Parallele Absicherung
3. FID-Abgas- und Raumgasüberwachung auf Fluorkohlenstoffverbindungen

4. Einhausung und Absaugung der Anlage und Trennung von der Leitwarte
5. Sicherheitsprotokolle / Sicherheitsvorschriften

### 10.5.1 Stoffdichtigkeit

Nach jedem Öffnen des Reaktors muss vor Wiederinbetriebnahme eine Dichtigkeitsprüfung mit einem Helium-Lecktestsensor vorgenommen werden. Hierzu wird über die Massflowcontroller die Anlage mit Helium gespült. Nach einem kompletten Gasaustausch, der bei der Anlage im zeitlichen Bereich von 5-15 min bei einem Gasstrom von 5 sl/min liegt, werden alle Flansch- und Schraubverbindungen der Anlage überprüft. Die Messergebnisse müssen in einem Messprotokoll dokumentiert werden. Auftretende Lecks müssen sofort behoben werden.

### 10.5.2 Mikrowellendichtigkeit

Zur Vermeidung von Strahlenbelastung des Bedienpersonals muss vor Versuchen ein Mikrowellenlecktest nach Vorschrift durchgeführt werden. Zusätzlich ist die Anlage mit Interlock- und Kühlwasserwächtern gegen gefährliche Betriebszustände (Auskoppeln von Mikrowellen, Kühlwasserleckagen) abgesichert.

### 10.5.3 Reaktorrohr

Der aus Quarzglas bestehende Wirbelschichtreaktor wird von einem Metallgehäuse umgeben, welches zum Einen die Funktion des Mikrowellenresonatorraumes erfüllt, zum Anderen eine weitere Sicherheitseinrichtung darstellt. Sollte es während des Versuchs zu einem unerwarteten Reaktorrohrbruch kommen, so kann über ein Schwebekörperdurchflussmesser das gesamte Resonatorvolumen inertisiert werden. Ein Austreten von Prozessgasen in die Einhausung ist nicht möglich.

### 10.5.4 Gasüberwachung

In der Leitwarte und in der Einhausung befinden sich Messstutzen für ein FID, welches kontinuierlich die C-Gesamtkonzentration bestimmt. Die drei Bereiche sind einzeln überprüfbar. Bei einer Leckage wird in der Leitwarte ein optisches Warnsignal geschaltet.

### 10.5.5 Absaugung

Die gesamte Versuchsanlage ist eingehaust und wird ständig über einen Abzug abgesaugt, wodurch ein Unterdruck in der Einhausung entsteht. Sollte es trotz der dargestellten Sicherheitsmaßnahmen doch zu einer Freisetzung von Fluorverbindungen in die Einhausung kommen, ist eine Diffusion von gasförmigen Produkten in die Leitwarte ausgeschlossen.

### 10.5.6 Sicherheitsprotokolle

Vor Durchführung eines Versuchs sind eine Reihe von Sicherheits-, Bedien- und Anlagenvorschriften zu beachten und die entsprechenden Tests durchzuführen. Abbildung 7 zeigt die wichtigen Vorschriften und Protokolle und deren Abarbeitung.



Abbildung 7 Sicherheitskonzept der Versuchsanlage

## 10.6 Stoff- und Massenbilanzierung

Grundlage der Arbeit bilden die durchgeführten Massen- und Stoffbilanzen, die sich aus den gemessenen Stoffströmen und Massen im Vergleich mit dem eingesetzten Edukt ergeben.

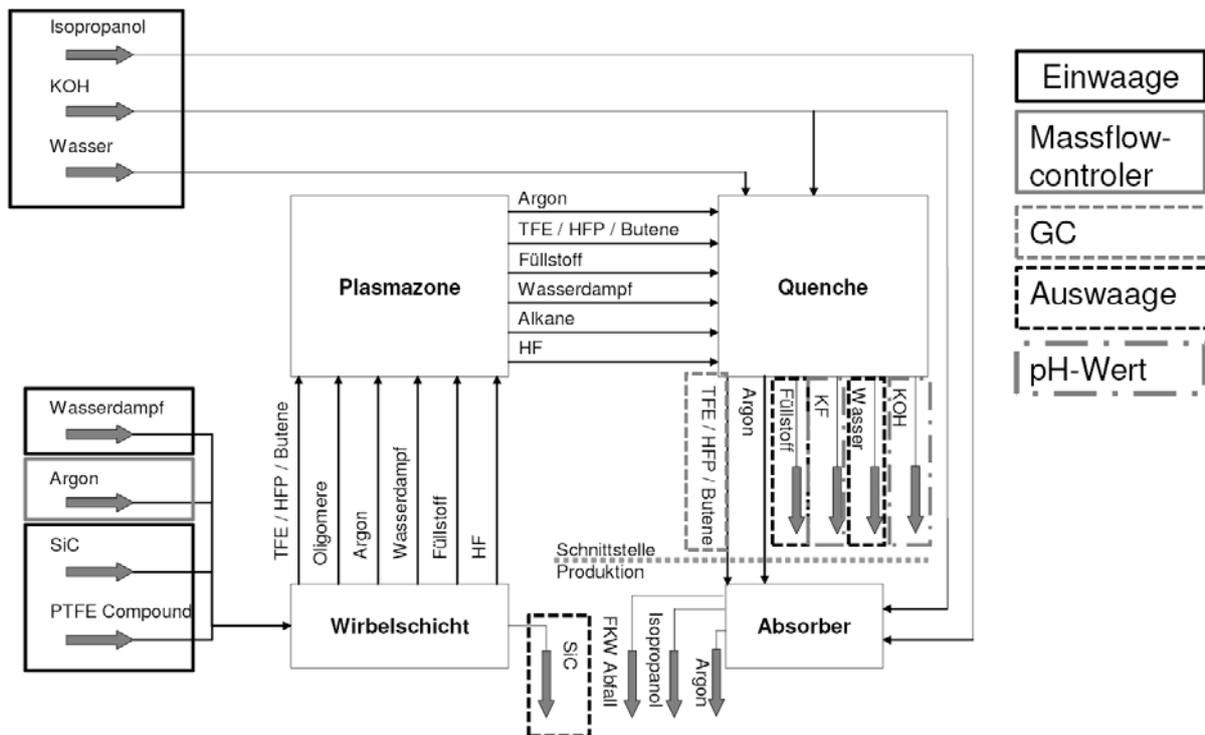


Abbildung 8 Stoffstromfließbild und Massenbilanzierung

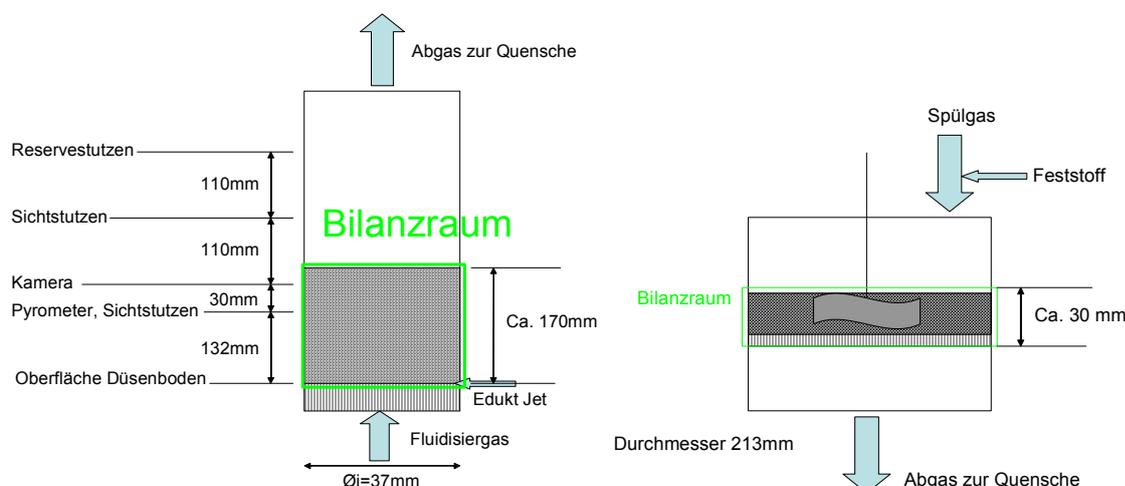
Abbildung 8 zeigt schematisch die Stoffströme in der Anlage sowie die zur Bestimmung der Stoffmenge und der Massen durchgeführten Messungen. Das Wirbelgut SiC wird vor dem Versuch ausgewogen und in den Reaktor eingefüllt. Die festen Edukte (PTFE, PFA, PTFE Compound, etc.), sowie Argon und Wasserdampf werden kontinuierlich in die Wirbelschicht gefördert. Dabei wird der Stoff- bzw. Massenstrom von Wasserdampf und PTFE durch Ein- und Auswaage und die Förderdauer bestimmt. Der Argon-Massenstrom wird über die MFC alle zwei Sekunden aufgezeichnet.

In der Wirbelschicht kommt es zur Umwandlung der Einsatzstoffe. Die gasförmigen (TFE / HFP / Butene + HF), flüssigen (Oligomere) und festen Produkte werden durch das Fluidisiergas (Argon + Wasserdampf) in die Plasmazone transportiert, in der sie erneut umgewandelt werden können. Die Produkte aus der Plasmazone werden in die Quenschleife transportiert. In der Quenschleife werden die festen und flüssigen Bestandteile, die auf einem Temperaturniveau von ca. 30°C vorliegen, abgetrennt. Die gasförmigen Fluor-Komponenten strömen durch den Absorber und werden neutralisiert. Der entstehende fluorhaltige Abfall (FKW-Abfall) und das Isopropanol im Absorber werden entsorgt.

Das Quenschmedium Wasser und das KOH wird vor dem Versuch eingewogen. Nach einem Versuch wird das Quenschmedium abgelitert. Flüssige fluorhaltige Komponenten im Quenschmedium werden destillativ getrennt. Der pH-Wert des Quenschmediums wird zu Beginn und am Ende eines Versuchs bestimmt. Aus der Differenz lässt sich die Menge an gebildeter Fluorwasserstoffsäure in Form von Kalziumfluorid bestimmen. Feste Bestandteile, die sich während des Versuchs im Pumpensumpf ansammeln, werden nach dem Versuch ausgewogen. Eine Probe gasförmiger Fluorverbindungen wird vor dem Absorber gezogen, gaschromatographisch aufgetrennt und die einzelnen Konzentrationen bestimmt. Im Falle der Wirbelschicht wird das Wirbelgut SiC ausgewogen, im Falle des Rührbettes die ZrO<sub>2</sub> Kugeln, wodurch eine Zu- oder Abnahme des Ofeninventars festgestellt werden kann. Ablagerungen am Reaktorrohr der Wirbelschicht werden ebenfalls ausgewogen.

Die Ein- und Auswaagen der Komponenten konnten mit einer Messgenauigkeit von 0,05 g durchgeführt werden. Bei der Auswaage ergibt sich ein etwas größerer Fehler durch nicht erfassbare Massen: Es kann zu einem geringen Stoffaustausch über die Quenschleife hinaus in Form von nicht abgetrennten Feinstpartikeln kommen. Die MFC haben eine Messgenauigkeit von 0,05 sl/min. Die Temperaturmessung des Pyrometers dient in erster Linie zur Prozessüberwachung. Durch Ablagerungen an der Reaktorwand kann die Wirbelschichttemperatur zeitweise nicht direkt bestimmt werden. Aus diesem Grund werden bei der Auswertung alle Messergebnisse auf die absorbierte Mikrowellenleistung bezogen.

## 10.7 Bilanzräume für die Bestimmung der Verweilzeiten und Raum-Zeit-Ausbeuten



**Abbildung 9** Festlegung der Bilanzräume für das Reaktorvolumen. Links: Schema für Wirbelschichtreaktor ( $V_{\text{def}}=0,183 \text{ l}$ ); rechts: Schema für Rührbettreaktor ( $V_{\text{def}}=0,27 \text{ l}$ ).

Für die Festlegung der Bilanzraumgrenzen wurde jeweils der Raum, welcher von der permanenten Phase fester Partikel eingenommen wird, zu Grunde gelegt. Im Falle der Wirbelschicht ist das die expandierte Wirbelschicht, im Rührbett ist das das Volumen der Kugelschüttung. Die Bilanzräume sind in Abbildung 9 schematisiert.

Für die Bestimmung der Verweilzeit wurde das jeweils freie Volumen zwischen dem Ofeninventar im Bilanzraum zu Grunde gelegt. Da in der Wirbelschicht die Partikel direkt in das Bett eingeschossen werden, wird beim Rührbett zur Verweilzeit der Durchströmung des Bettes noch die Zeit des freien Falls des Partikels im heißen Reaktorbereich gezählt. (~0,18 s). In den Wirbelschichtversuchen wird bei normaler, Blasenbildender Fluidisierung eine mittlere Verweilzeit von ca. 0,2 bis 0,5 s erreicht. In den Rührbettversuchen wird unter Einbezug der Fallzeit des Partikels eine mittlere Verweilzeit von 1 bis 2 s erreicht.

Die Fallzeit wurde ohne den Einfluss der erzwungenen Konvektion (in Fallrichtung) sowie der Reibung aufgrund der Anströmung des Partikels aus der einfachen Beziehung:

$$a = \frac{dV}{dt} \quad \Leftrightarrow \quad x = \iint a \, dt \, dt$$

abgeschätzt. Durch zweifaches Integrieren erzielt man für die Fallzeit von der Blende bis auf die Kugelschüttung folgende Beziehung:

$$t = \sqrt{\frac{2x_0}{g}}$$

Die Verweilzeit eines Gasmoleküls bezogen auf das gesamte freie Volumen des Rührbetts, also der Transport durch die erzwungene Konvektion vom Deckel aus durch die Schüttung in den Siphon, ist um den Faktor 10 bis 15 größer als die Verweilzeit in der Schüttung.

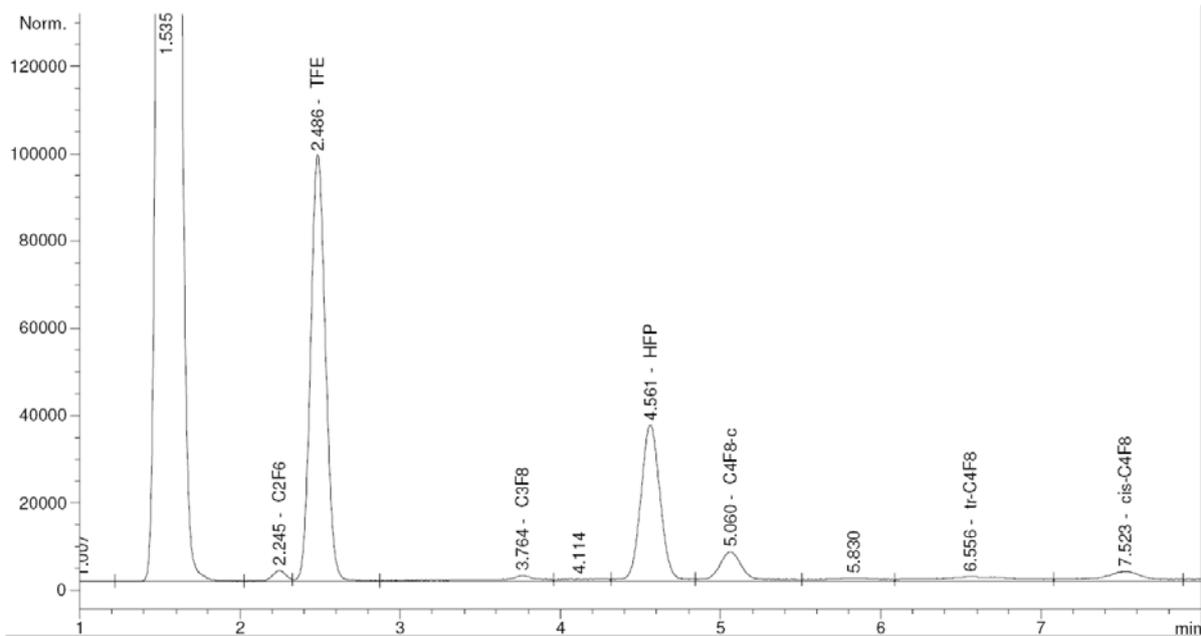
Die Berechnung der Raum-Zeit-Ausbeute (spezifische Produktleistung) bezieht sich ebenfalls auf die o.g. Definitionen der Bilanzräume. Es folgt:

$$RZA = \frac{\sum_{i=1}^n (m_{i, \text{ein}} - m_{i, \text{aus}})}{V_{\text{def}}}$$

## 10.8 Gaschromatographische Analyse

Die Messung der gasförmigen Fluorverbindungen erfolgte mit einem Gaschromatographen. Die quantitative Analyse erfolgt über eine speziell gepackte Säule, die Fluorkohlenwasserstoffe bis zum C4-Schnitt nachweisen kann.

Abbildung 10 zeigt die Auftrennung der gasförmigen fluorhaltigen Komponenten in Form eines GC-Linienscans. TFE, HFP, OFCB (C<sub>4</sub>F<sub>8-c</sub>), F116 (C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>), Cis-OFB (Cis-C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>) und Trans-OFB (tr-C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>) können eindeutig zugewiesen werden. Oktafluorpropan (OFP, C<sub>3</sub>F<sub>8</sub>) kann mit hoher Wahrscheinlichkeit qualitativ aber nicht quantitativ nachgewiesen werden.



**Abbildung 10** GC-Linenscan zur Identifikation der Produktgase

Es werden ausschließlich symmetrische Peaks mit gerader Basislinie, keine Überlappungen oder aufgesetzte Peaks gemessen, wodurch eine genaue Integration der Fläche möglich ist. Die Konzentration ist proportional zur integrierten Fläche. Das Messintervall des GC incl. Abkühlphase auf Starttemperatur beträgt ca. 20 min pro Messung, weshalb eine Annahme von konstanten Prozessbedingungen und konstanter Produktzusammensetzung zwischen den Messungen getroffen werden muss. Bei geringen Konzentrationen verschlechtert sich das Signal / Rausch Verhältnis deutlich, was sich insbesondere in An- und Abfahreffekten bemerkbar macht. Durch diese Unsicherheiten und das nicht quantitativ nachweisbare Oktafluorpropan und Hexafluorcyclopropan (HFCP,  $C_3F_6-c$ ) muss der Gesamtfehler des GC auf ca.  $\pm 5$  mol% abgeschätzt werden.

Aus den Konzentrationen kann über den Volumenstrom am Quenschenausgang und der molaren Masse der Massenstrom an TFE bestimmt werden:

$$\dot{m}_{TFE} = c_{TFE} \cdot \dot{V}_{gas,aus} \cdot M_{TFE}$$

Die Summe an TFE, HFP, OFCB, F116, Trans-OFB und Cis-OFB ergibt den Gesamtmassenstrom der Gase.

Bei den teilfluorierten Polymeren treten so viele Nebenprodukte auf, die mit der Säule detektiert werden, dass eine Identifizierung aller Substanzen schwierig und eine Quantifizierung mit der GC-Installation vor Ort nahezu unmöglich erscheint. Darüber hinaus ist es nicht gesichert, dass alle entstehenden fluorierten Spezies auch auf der Säule zu sehen sind.

Deshalb wurden bei ausgewählten Versuchen mit Gasmäusen Proben während des Betriebs aus der Anlage am GC-Entnahmepunkt gezogen. Diese wurden dann in den Laboratorien von Dyneon analysiert und mit den Ergebnissen die Inlineanalyse an der Anlage abgesichert.

## 10.9 Berechnung des Feststoff-Gas-Wärmeübergangs für die ausgewählten Reaktoren

Zur Beurteilung der im Projekt untersuchten Pyrolysereaktoren wurde der Feststoff-Gas-Wärmeübergang für den Mikrowellenwirbelschichtreaktor, den konventionell beheizten Wirbelschichtreaktor und den Rührbettreaktor (konventionell beheizt) berechnet.

Die Reaktoren sind schematisch in Abbildung 11 dargestellt.

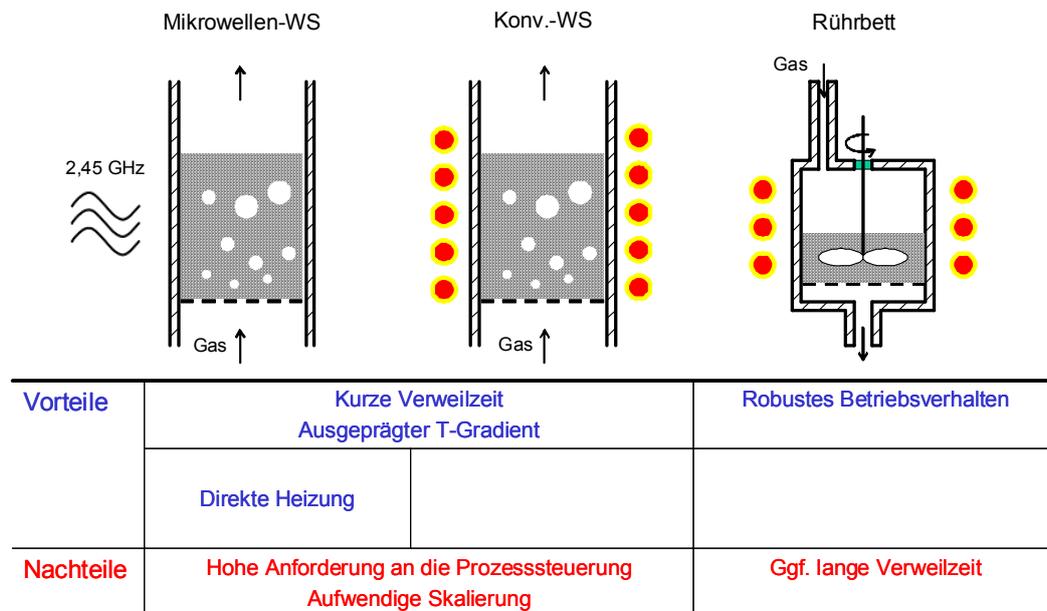


Abbildung 11 Übersicht der untersuchten Reaktortypen

Die unterschiedlichen Wärmetransportprozesse sind schematisch in Abbildung 12 dargestellt. Bei den nachfolgenden Berechnungen liegt der Schwerpunkt beim konvektiven Wärmeübergang zwischen Feststoff und Gas.

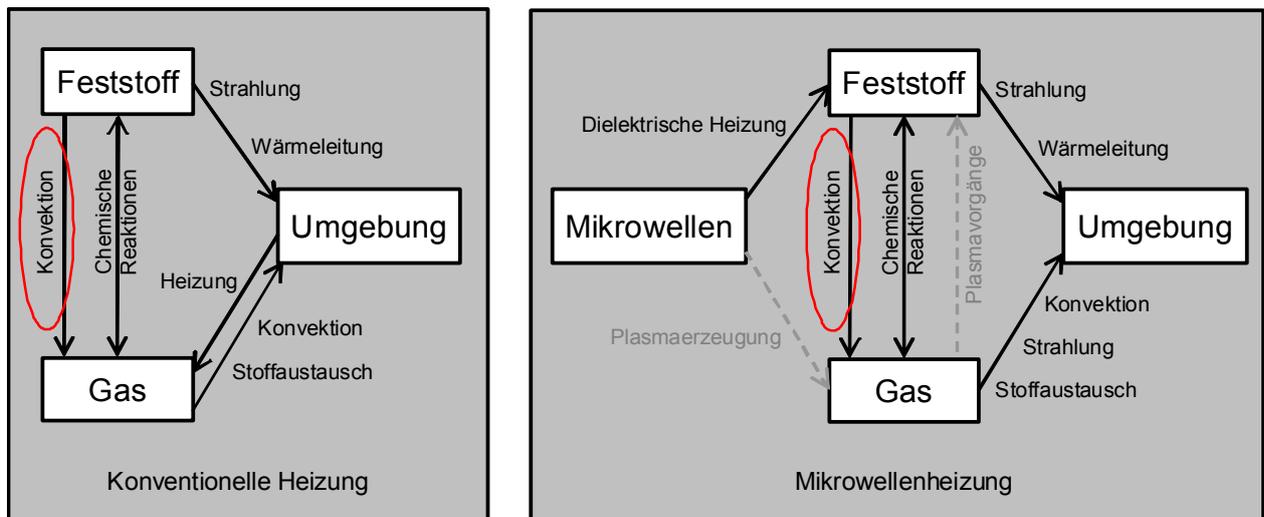


Abbildung 12 Wärmetransportprozesse in den Partikel-Gas Systemen

Die Systemgrenze bei der Modellbildung zur Ermittlung des effektiven Wärmeübergangskoeffizienten ist in Abbildung 13 dargestellt. Das Partikelbett wird dabei als Wärmetauscher im Gasstrom betrachtet.

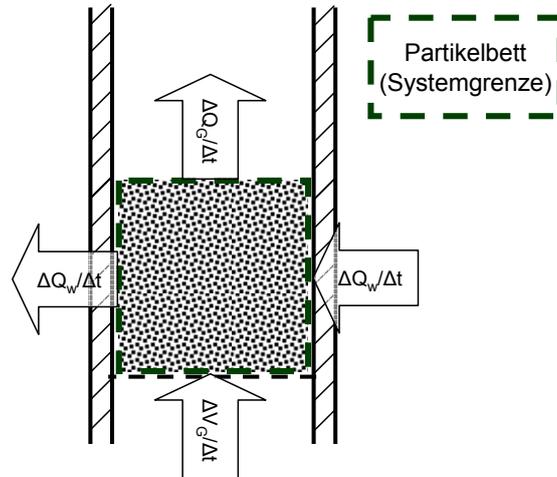


Abbildung 13 Modellbildung zur Ermittlung des effektiven Wärmeübergangskoeffizienten

Anhand der Modellversuche in der Wirbelschicht mit SiC Partikeln (siehe Abbildung 14) wird ein effektiver, verfahrenbezogener Wärmeübergangskoeffizient ermittelt:

$$h = \frac{\Delta Q}{S_s \Delta T \Delta t}$$

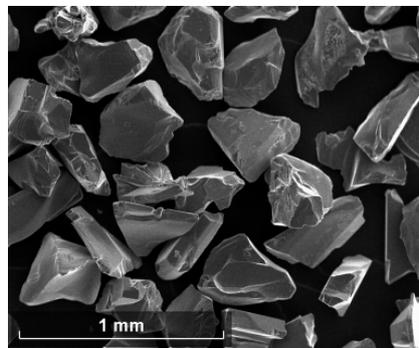


Abbildung 14 Untersuchte SiC-Partikel, REM Aufnahme (60er Körnung,  $dp=250 \mu\text{m}$ ,  $ms=150 \text{g}$ )

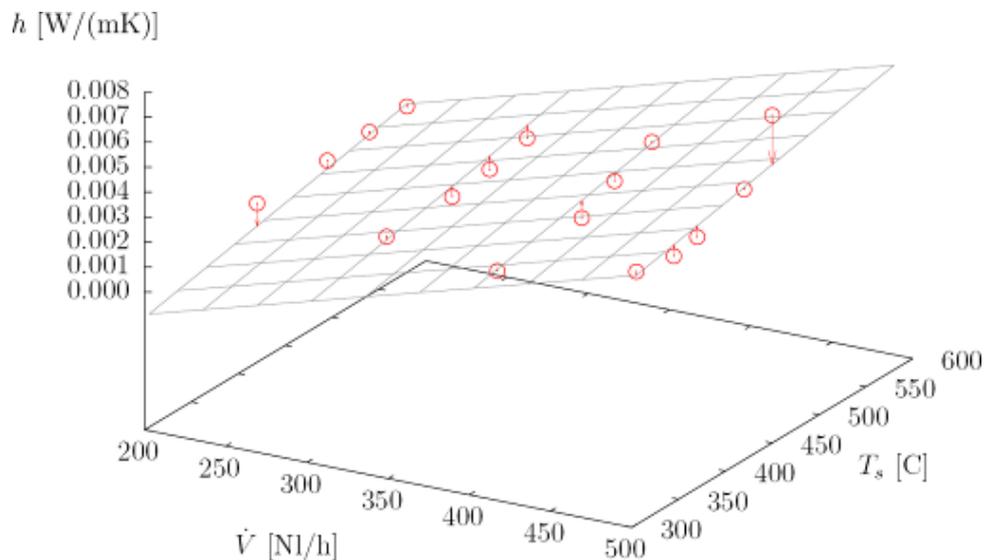
Die Stoffwerte für eingesetzte Materialien sowie weitere Prozessparameter können anschließend im Modell variiert werden:

$$\begin{aligned} \frac{\partial Q_g}{\partial t} &= \frac{\partial Q_{g,f}}{\partial z} - \frac{\partial Q_{g,s}}{\partial z} - \frac{\partial Q_{g,l}}{\partial z} \\ &= -\frac{\partial}{\partial z} (u A \rho_g C_{p,g} T_g(z) \Delta z) \\ &\quad - h (T_g(z) - T_s) S_{sp} A \Delta z \\ &\quad - \frac{\partial}{\partial z} \left( k_g \frac{\partial T_g}{\partial z} A^* \Delta z \right) \end{aligned}$$

$A$	Bettfläche (Querschnitt)
$A^*$	Wärmeflussfläche / Gasphase
$C_{p,g}$	spezifische Wärmekapazität des Gases
$h$	Wärmeübergangskoeffizient
$k_g$	Wärmeleitfähigkeit des Gases
$S_{sp}$	Bettfläche
$T_g$	Gastemperatur
$T_s$	Temperatur in der Festphase
$u$	Fluidisierungsgasgeschwindigkeit
$\rho_g$	Dichte des Gases

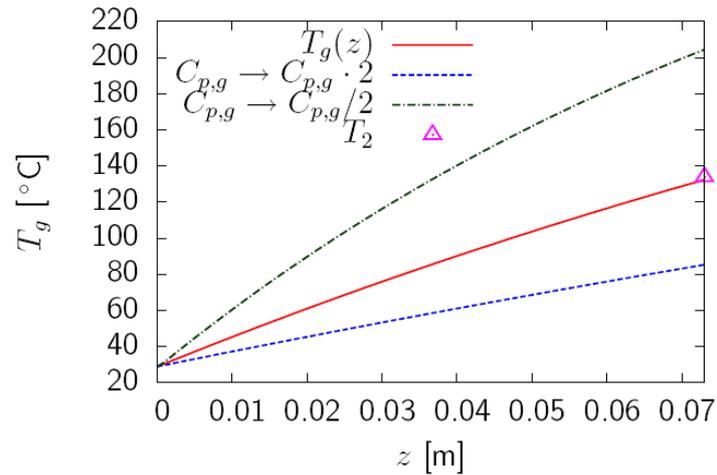
Somit ist eine Berechnung der Gastemperatur über die Betthöhe möglich und damit die Beurteilung der Auswirkung von Prozessparametern auf die übertragene Wärmemenge und die resultierenden Temperaturgradienten.

Die bei den Modellversuchen ermittelten Wärmeübergangskoeffizienten in Abhängigkeit vom Ar-Gasdurchfluss und Prozesstemperatur in 40 mm Bett sind in Abbildung 15 dargestellt.



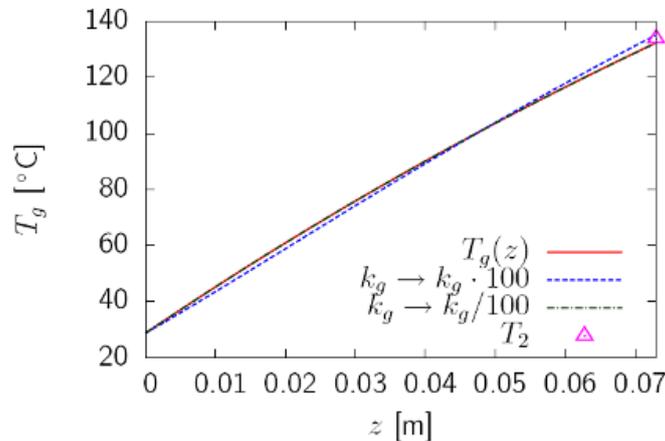
**Abbildung 15** Im Mikrowellen Wirbelschichtreaktor ermittelte Wärmeübergangskoeffizienten in Abhängigkeit vom Ar-Gasdurchfluss und Prozesstemperatur in 40 mm Bett

Im Folgenden sind Beispiele für die Anwendung des Modells gezeigt. Abbildung 16 zeigt das Gastemperaturprofil für unterschiedliche Wärmekapazitäten, berechnet über die Betthöhe (Betteingang:  $z=0$ ) bei einer Feststofftemperatur von  $T_s = 370^\circ\text{C}$  und einer Gasgeschwindigkeit  $u = 0,105 \text{ m/s}$ .



**Abbildung 16** Einfluss der spezifischen Wärmekapazität des Gases auf die Gastemperatur, berechnet über die Betthöhe (Prozessparameter:  $T_s = 370^\circ\text{C}$ ,  $u = 0,105$  m/s)

Aus Abbildung 17 ist ersichtlich, dass eine Änderung der Wärmeleitfähigkeit nahezu keinen Einfluss auf Gastemperatur hat.



**Abbildung 17** Einfluss der Wärmeleitfähigkeit des Gases auf die Gastemperatur berechnet über die Betthöhe (Prozessparameter:  $T_s = 370^\circ\text{C}$ ,  $u = 0,05$  m/s)

Die vom Feststoff an das Gas übertragene experimentell ermittelte Wärmemenge ist für eine konventionelle Beheizung und für eine Mikrowellenbeheizung in Abbildung 18 dargestellt.

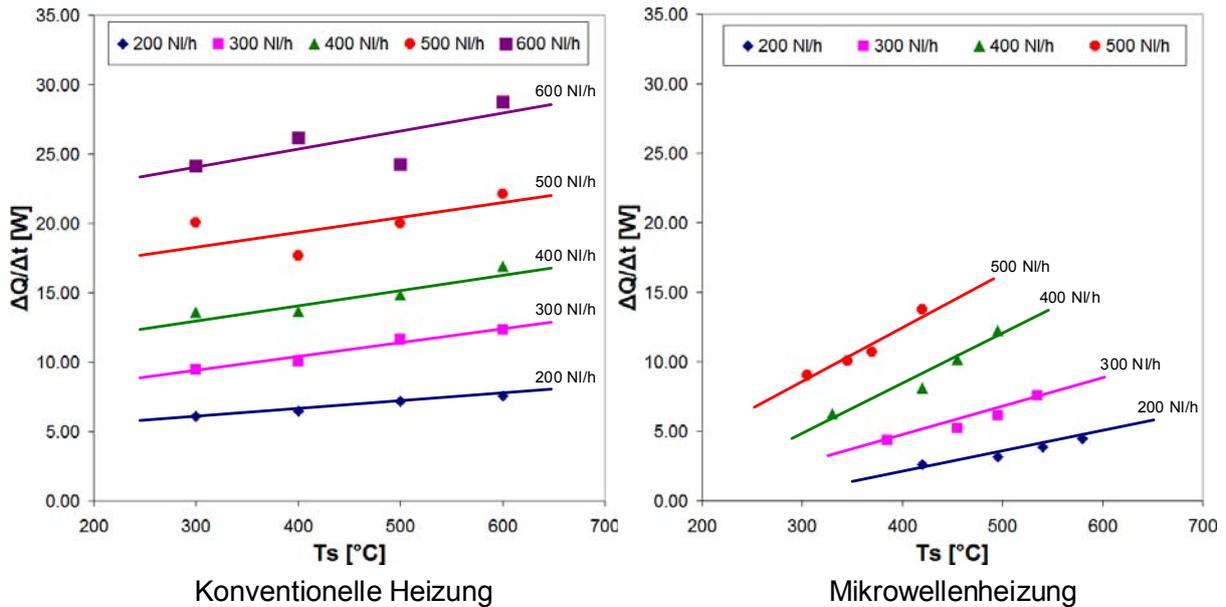


Abbildung 18 Experimentell ermittelte übertragene Wärme (Feststoff→Gas) in Wirbelschichten mit SiC-Bett.

Bei vergleichbaren Bedingungen wird im Mikrowellenprozess signifikant weniger Wärme vom Feststoff an das Gas abgegeben.

Entsprechend ergeben sich im Mikrowellenprozess höhere Temperaturdifferenzen zwischen der Gasphase und dem Feststoffbett (siehe Abbildung 19). Die daraus resultierende erhöhte Konvektion könnte bei der PTFE-Zersetzung den Abtransport von Pyrolyseprodukten von der Partikeloberfläche begünstigen. Auf jeden Fall werden die Pyrolyseprodukte durch den Übergang in die Gasphase sofort gekühlt, was Folgereaktionen zu längererkettigen Molekülen unterdrückt.

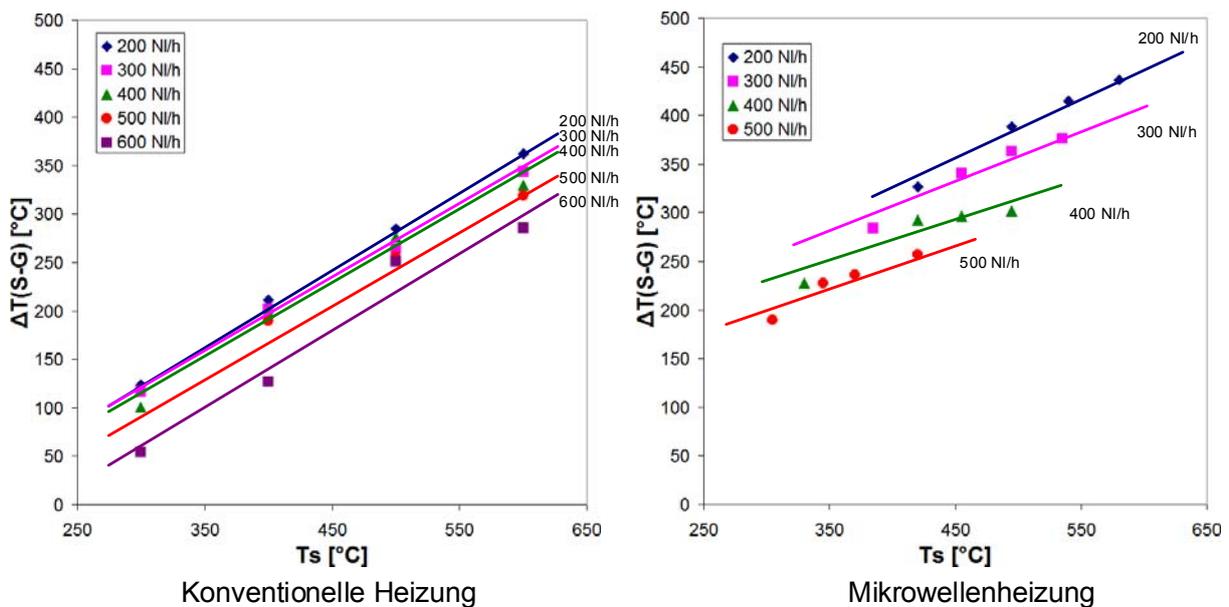
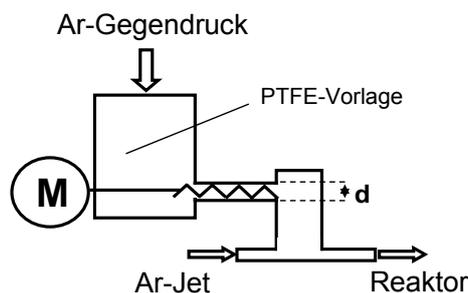


Abbildung 19 Temperaturgradient Feststoff-Gas in Wirbelschichten mit SiC-Bett

# 11 Charakterisierung des Förderverhaltens

## 11.1 Förderverhalten der eingesetzten Feststoffe

Um über einen konstanten, definierten Anlagendurchsatz eine Bilanzierung der geförderten Polymermasse durchführen zu können, ist es nötig die Förderkennlinie der Dosierschnecken-Jet-Kombination zu kennen (siehe Abbildung 20). Darüber hinaus sollen durch Optimierung der Parameter Vordruck im Vorlagecontainer, Jetgeschwindigkeit und Schneckengeschwindigkeit das Problem der Verstopfung der Fördereinrichtung verhindert werden. So führen Scherkräfte, die von der Schnecke auf das Granulat ausgeübt werden zur Agglomeration der Partikel und zum Verstopfen der Zuförderleitung (Jet) in den Reaktor. Eine Verbesserung der Fördereigenschaften von PTFE erzielt eine Eduktkühlung, unterhalb 19 °C. Oberhalb findet eine Umwandlung der Kristallstruktur von PTFE statt, mit der eine Änderung der mechanischen Eigenschaften einher geht [2], was zu einer deutlichen Verstärkung der Agglomeration führt. Durch einen Kryostaten ist es möglich, das Edukt auf ca. 10 °C zu kühlen. Die Fördereigenschaften verbessern sich durch diese Maßnahme erheblich, so dass dauerhaft konstante Bedingungen gewährleistet werden können. Der Einfluss der Schneckendrehgeschwindigkeit auf die Entstehung von Agglomeraten bleibt bei höheren Fördergeschwindigkeiten erhalten. Es bilden sich bei Fördergeschwindigkeiten von mehr als 8 9/min erneut Agglomerate aus.



**Abbildung 20** Modifizierte Dosiereinheit (Fa. Gericke) mit Förderschnecke zur Beschickung des Wirbelschichtreaktors mit PTFE Granulat

Die gleiche Fördereinheit wird auch für das Rührbett verwendet, welche in das Fallrohr des Rührbettreaktors fördert. Im Betrieb werden die gleichen Parameter (Drücke und Volumenströme) benutzt, wodurch die Arbeitskennlinie der Fördereinheit identisch gegenüber dem Einsatz an der Wirbelschicht ist.

### 11.1.1 Einfluss des Eduktmassenstromes

Die Förderung des Gutes erfolgt über eine Dosierschnecke, deren Drehzahl  $\dot{\varphi}_{DS}$  über ein Potentiometer stufenlos geregelt werden kann. Der Massenstrom wird zusätzlich über den Differenzdruck zwischen Vorratsbehälter der Schnecke und des Jets beeinflusst. Dieser Differenzdruck resultiert im regulären Betrieb aus dem Druckverlust der Wirbelschicht sowie von den Spülgasströmen  $\dot{V}_{Vorlage}$  und  $\dot{V}_{Jet}$ .

Der Massenstrom ist weiterhin abhängig von der Einfüllmenge des Vorratsbehälters. Es konnte beobachtet werden, dass die Masse des Eduktes die Drehgeschwindigkeit der Schnecke beeinflusst.

Zur Minimierung dieses Einflusses sollte das Verhältnis  $m_0:dm$  möglichst groß gewählt werden, um eine konstante Förderung zu gewährleisten:

$$m_{Edukt,ein} \gg \int_{t_0}^{t_1} dm_{Edukt} dt$$

$$\dot{m}_{Edukt} = f(\Delta p, m_{Edukt,ein}, T_{Edukt}, \eta_{DS})$$

$$\Delta p = f(V_{Jet}, V_{Wirbelschicht}, m_{Wirbelschicht}, V_{Jet})$$

Folgende Startbedingungen gewährleisten eine nahezu konstante Förderung: Zu Beginn des Versuchs sollten sich min. 900 g im Vorratsbehälter befinden, die Temperatur im Vorratsbehälter sollte auf unter 15°C beschränkt der Jet-Volumenstrom auf 3-4 sl/min und der Gasballast in der Vorlage auf ca. 10 ccm/min reduziert werden. Tabelle 2 zeigt die gemessenen Massenströme unter konstanten Bedingungen.

Tabelle 2 Eduktmassenströme (TF4215) bei unterschiedlichen Schneckendrehgeschwindigkeiten

Schneckenstellung $n$ [min]	0,8	1	1,5
Massenstrom [g/min]	1,5	2,5	4

### 11.1.2 Förderverhalten der Fluorpolymere

Das Förderverhalten der Fluorpolymere ist in erster Linie von geometrischen und elektrostatischen Eigenschaften abhängig.

Tabelle 5.2 zeigt eine Beurteilung des Förderverhaltens der einzelnen Polymere und die maximale Fördergeschwindigkeit jedes Polymers. Das aus Staub bzw. Feinstpartikeln bestehende Polymer TF1750 konnte nicht gefördert werden.

Tabelle 3 Förderverhalten der unterschiedlichen Eduktpolymere

Polymer	Ad- häsions- verhal- ten	Agglo- merati- onsver- halten	Ein- blasver- halten	Gesamt- förder- verhal- ten	max. För- derge- schwin- digkeit [g/min]
PTFE-Graphitcompound	1	3	1	2	7,5
PTFE-Reingranulat	3	1	2	2-3	2,8
PTFE-Feinstpartikel	5	5	5	6	-
FEP	4	3	4	3-4	1,1
PFA	3	2	4	3	2,5

1 sehr gut 2 gut 3 mittel 4 schlecht 5 sehr schlecht 6 Förderung unmöglich

Die konstantesten Förderergebnisse wurden mit dem Graphitcompound erzielt. Beim FEP kam es zur Pfropfenbildung am Eingang zum heißen Reaktor. Die erhöhte Verstopfungsneigung ist auf die um ca. 60°C geringere Schmelztemperatur von FEP zurückzuführen. Weiterhin ist die Förderung von FEP aufgrund des hohen Staubanteils problematisch, da dies zu vermehrter Ablagerung in der Zuleitung zum Reaktor und zu einem höheren Verstopfungsrisiko führt. Der Jetvolumenstrom muss deshalb höher gewählt werden als die standardmäßig verwendeten 3 sl/min. Das Eduktpolymer PFA konnte besser gefördert werden, da es einen deutlich niedrigeren Staubanteil aufweist. Die Förderung ist auch mit geringen Jet-Volumenströmen möglich. Das PTFE Reingranulat lässt sich ebenfalls gut fördern. Durch den geringeren Partikeldurchmesser im Vergleich zum Compound ist die Sensibilität gegenüber Druckschwankungen erhöht. Das Reingranulat lädt sich elektrostatisch auf und haftet stark an Oberflächen wie dem Vorratsbehälter, wodurch sich ein etwas größerer Fehler bei der Gewichtsbestimmung durch nicht erfasstes PTFE ergibt.

## 11.2 Förderverhalten der eingesetzten Flüssigkeiten

Mit der in Kapitel vorgestellten Vernebelungseinrichtung konnten konstante Stoffströme für HFE von 2 g/min bis 20 g/min und PPVE-2 von 5 g/min bis 15 g/min eingestellt werden. Das Vernebelungsbild ist in Abbildung 21 dargestellt.

Durch die Tangentialströmung wurde erreicht, dass im Bereich des Fallrohres kaum Kontakt der Flüssigkeit mit den Wänden entstand, wodurch Verklebungen in diesem Bereich durch unvollständige Zersetzung unterdrückt werden konnte.



**Abbildung 21** Links: Verdüsungsbild von HFE bei einem Vordruck von 1,5 bar, rechts: Korrosionsspuren am Deckel nach Flüssigversuchen und auf der linken Seite das unkorrodierte, durch die Tangentialströmung geschützte Fallrohr.



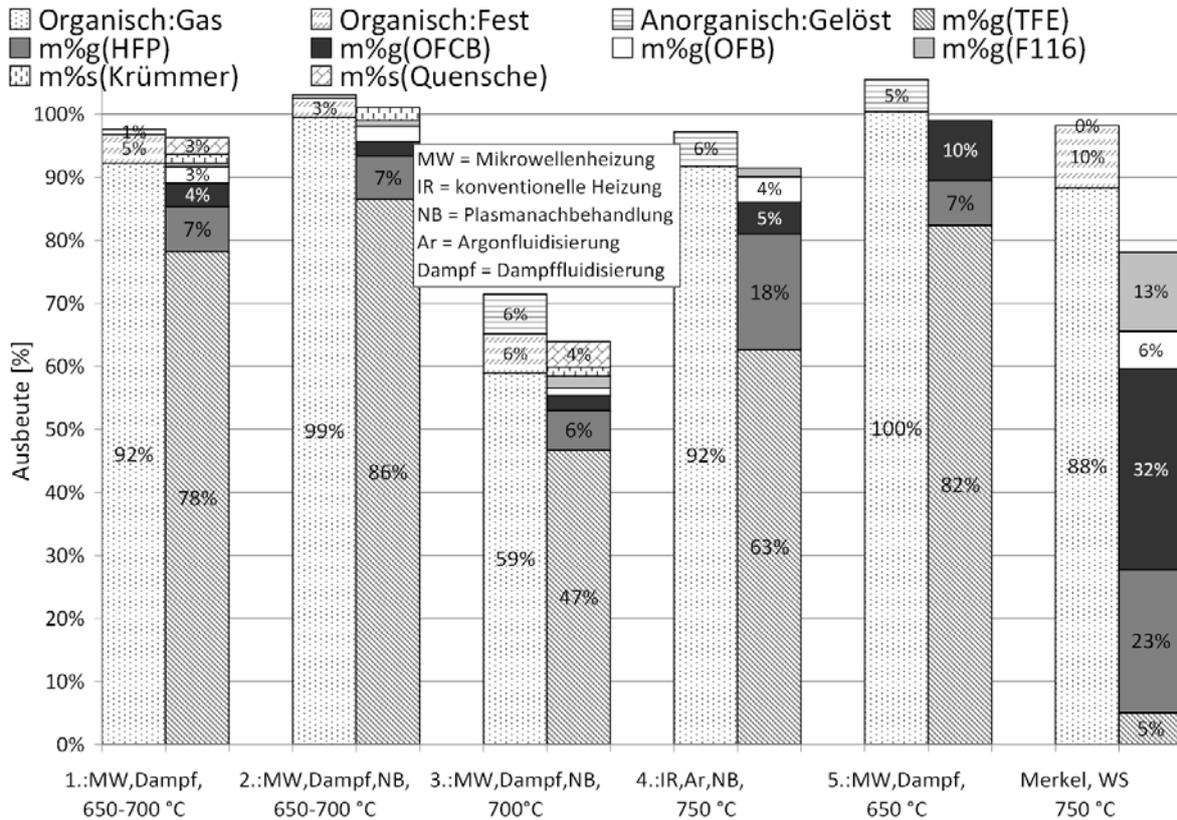


Abbildung 23 Massenbilanzen zur Pyrolyse des PTFE Graphitcompounds, gemittelte Werte über die Versuchsdauer

Die Massenbilanzen lassen sich mit den getroffenen Annahmen und bestimmten Prozessparametern bei einer Abweichung von ca. 5% sehr gut schließen, eine Ausnahme bildet Versuch 3. Es konnten Umsätze bis zu 99 Gew% erzielt werden. Bei Mikrowellenversuchen sind feste, nicht umgesetzte Rückstände von ca. 5 Gew% zu verzeichnen.

In Versuch 3 kann die Masse nicht ausreichend bilanziert werden, da es durch eine intensive Plasmabehandlung vermutlich zu einer zusätzlichen Zersetzung der Monomere gekommen ist. Durch die dadurch bedingte vermehrte Bildung von HF kam es zu einer Absenkung des pH-Wertes im Quenschensumpf, wodurch nicht alle Reaktionsprodukte quantitativ erfasst werden konnten.

## 12.1.2 Gasförmige Pyrolyseprodukte

Die Ausbeute an gasförmigen Produkten konnte über 90 Gew% optimiert werden, teilweise bis auf 99 Gew%. Hierbei macht es zunächst keinen Unterschied, ob der Energieeintrag in Form der Mikrowelle (MW) oder konventionell über Strahlungswärme (IR) bzw. die Fluidisierung durch Wasserdampf oder Argon erfolgt. Bei der Betrachtung der gasförmigen Produkte fällt die hohe TFE Ausbeute im Mikrowellenbetrieb (Versuch 1, 2, 3, 5) von über 75 Gew% auf, was einer hohen Monomerrückgewinnungsquote entspricht. Mit HFP und OFCB ergibt sich eine Primärproduktausbeute von 85-95 Gew%. Das OFCB liegt bei allen Versuchen bei 3-5 Gew%. Das unerwünschte OFB liegt bei 2-3 Gew%. Der Anteil des gesättigten F116 ( $C_2F_6$ ) bleibt bei allen Versuchen mit 1 Gew% auf konstant niedrigem Niveau. Die OFCB Ausbeute liegt im Bereich von 5-10 Gew%.

Bei Versuch 4 mit konventioneller Heizung ist die HFP Ausbeute um den Faktor 3 höher, die TFE Ausbeute um 10-15 Gew% geringer. Der OFB erhöht sich auf 4 Gew%.

### 12.1.3 Flüssige Pyrolyseprodukte

Es konnten keine flüssigen Fluorverbindungen nachgewiesen werden. In der Quenschleife, in der die flüssigen C5-C16 Perfluorverbindungen auskondensieren, konnten keine dieser Komponenten identifiziert werden. Auch eine destillative Auftrennung der Quenschleife lieferte keinen Hinweis auf organische Bestandteile.

### 12.1.4 Feste Pyrolyseprodukte und Füllstoffe

Die festen Bestandteile können als ausgetragener Feststoff in der Quenschleife, im Krümmer, im Steigrohr als Ablagerung an der Wand und im Wirbelbett als unersetzer Rückstand lokalisiert werden. Die gesamten fluorhaltigen Restbestandteile belaufen sich bei Versuch 1-3 auf 3-5 Gew% der eingesetzten PTFE Masse. Bei Versuch 4 u. 5 beläuft sich der feste PTFE Rückstand auf unter 1 Gew%.

Die festen Rückstände in der Quenschleife bestehen zum größten Teil (70-80 Gew%) aus Graphit mit einem PTFE Restanteil von ca. 20-30 Gew%. Im Steigrohr sowie im Wirbelgut befinden sich ca. 1 Gew% fluorhaltiger fester Rückstand bezogen auf die gesamte Eduktmasse. Tabelle 4 zeigt die Zusammensetzung der festen Rückstände.

**Tabelle 4** Nachpyrolyse von Eduktrückständen sowie des unbehandelten Eduktes im Röhrenofen bei 650°C

	TF4215	12K	9K	7K	8K	12R	9R	8R	7R	12Q	11Q	9Q	8Q	7Q	5Q
m(Tiegel,ein) [mg]	0,163	0,160	0,160	0,159	0,158	0,158	0,160	0,160	0,158	0,160	0,157	0,158	0,162	0,157	0,159
m(Tiegel,aus) [mg]	0,175	0,185	0,183	0,186	0,185	0,184	0,185	0,188	0,184	0,183	0,181	0,180	0,184	0,178	0,183
m(T=650°C 1h) [mg]	0,166	0,184	0,180	0,181	0,182	0,183	0,181	0,182	0,181	0,182	0,179	0,174	0,179	0,174	0,169
m% <sub>PTFE</sub>	77,4	2,0	12,9	21,3	11,2	6,9	15,3	22,3	12,3	1,3	6,8	29,3	21,7	18,7	60,0
m% <sub>C</sub>	22,6	98,0	87,1	78,7	88,8	93,1	84,7	77,7	87,7	98,7	93,2	70,7	78,3	81,3	40,0

Die Partikel werden in der Wirbelschicht bis auf eine Grenzkorngröße geschrumpft, teilweise als Flugstaub ausgetragen und in der Quenschleife angesammelt. Im Krümmer bleibt ebenfalls ein Teil der ausgetragenen Partikel liegen. Vergleichsversuche im Röhrenofen zeigen, dass bei langer Verweilzeit ( $\tau_{WS} \approx 1 \text{ s} \leftrightarrow \tau_{Ofen} \approx 1 \text{ h}$ ) PTFE im Rückstand nachgewiesen werden kann.

### 12.1.5 Anorganische Pyrolyseprodukte

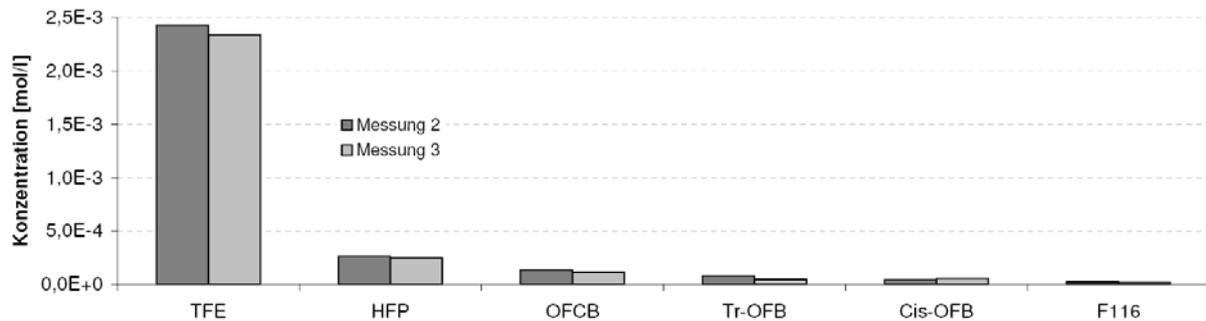
Über die Messung des pH-Wertes kann der anorganische gelöste Fluoranteil bestimmt werden, welche in ein TFE Äquivalent umgerechnet werden kann.

Die anorganischen Anteile sind bei Versuch 3 mit Plasmanachbehandlung und bei Versuch 4 mit konventioneller Heizung deutlich höher als in Versuch 1 u. 2. In Versuch 2 wurde ebenfalls der Plasmanachbrenner zugeschaltet.

## 12.1.6 Reproduzierbarkeit

Es konnte gezeigt werden, dass unter konstanten Reaktionsbedingungen (Temperatur, Verweilzeit, Energie) konstante Produktausbeuten und Produktzusammensetzungen erzielt werden können.

Abbildung 24 zeigt im direkten Vergleich die Konzentrationen der Produktgase bei identischer absorbierter Mikrowellenleistung  $P_{MW, \text{Primär}} = 2740 \text{ W}$  und gleichem Fluidisiergasstrom von 6,2 sl/min. Die Messergebnisse sind im Rahmen der Messgenauigkeit gleich.



**Abbildung 24** Direkter Vergleich der Produktgaskonzentrationen bei identischen Versuchsparametern

## 12.1.7 Plasmanachbehandlung

Die Ausbildung von Plasmen und deren Auswirkungen auf die Produktgase sollen im Folgenden dargestellt werden. Bei Versuch 2 und 3 wurde eine Plasmanachbehandlung durchgeführt. Die in der Plasmazone auftretenden Reaktionen sind nach der primären Bildungsreaktion im Partikel und den sekundären Folgereaktionen in der Wirbelschicht tertiäre Folgereaktionen. Die Primärleistung kennzeichnet die absorbierte Mikrowellenleistung, die in die Wirbelschicht eingebracht wird. Die Sekundärleistung bezeichnet die absorbierte Mikrowellenleistung bei der Plasmanachbehandlung.

Die Plasmaintensität wird über den Ionisationsgrad beschreiben und kann nicht mit vertretbarem Aufwand gemessen werden. Deshalb wird die Energiedichte im Plasma hinreichend über die im Plasma absorbierte Mikrowellenleistung beschrieben.

Abbildung 25a zeigt den Verlauf des Versuchs 2. Auf der primären Y-Achse sind die Massenströme der Produktgase verzeichnet, auf der sekundären Y-Achse die Primär- und Sekundärleistungen.

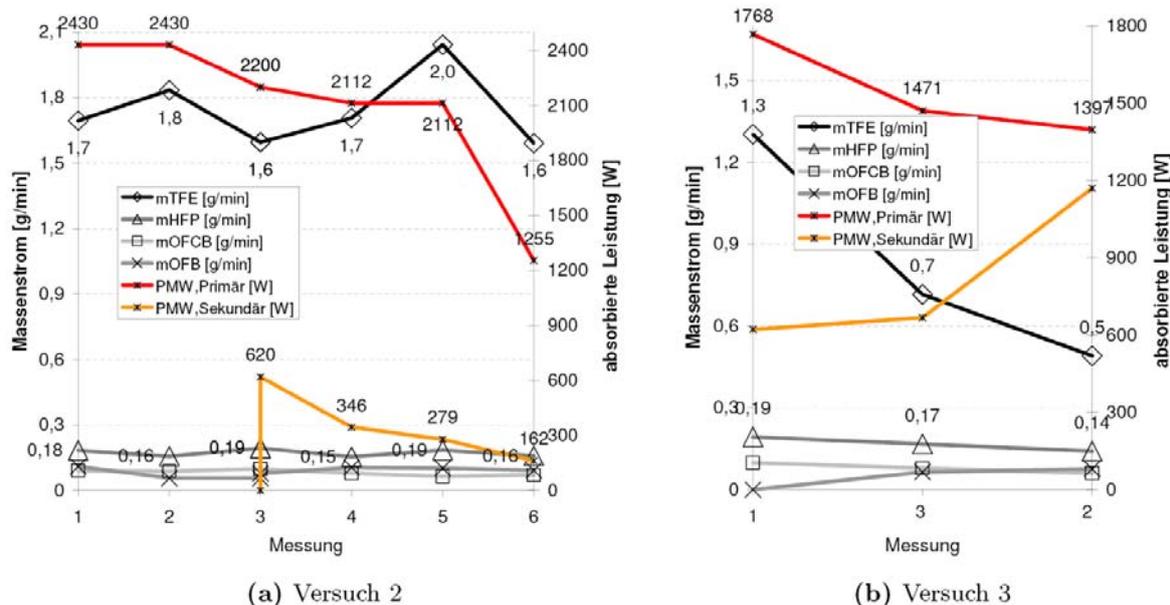


Abbildung 25 Primär- und Sekundärenergie, Massenströme der Produktgase bei Pyrolyse von TF4215

Während des Versuchs wurden Primär- und Sekundärleistung abgesenkt. Eine Plasmanachbehandlung wurde erst ab Messung 3 durchgeführt. Die Verweilzeit wurde konstant gehalten, wie der Anteil der Produktgase am Gesamtvolumenstrom mit ungefähr 10-12 Vol%. Der Versuch wurde mit Wasserdampf als Fluidisiergas und Argonbeimischung durchgeführt.

Der TFE Massenstrom ohne Plasmanachbehandlung ist in Messung 2 am höchsten. Er sinkt mit beginnender Nachbehandlung ab Messung 3 zunächst auf 1,6 g/min, um ab Messung 4 wieder zu steigen und sein globales Maximum bei Messung 5 mit 2 g/min zu erreichen. Danach fällt der TFE Massenstrom in Messung 6 wieder. Der HFP Massenstrom ist deutlich geringer. Mit beginnender maximaler Sekundärleistung steigt der HFP Massenstrom kurzzeitig, fällt danach wieder um bei Messung 5 wieder zu steigen.

Der OFCB Massenstrom bleibt im gesamten Versuch konstant. Die Massenströme von OFB und F116 sind sehr gering. Bei Messung 3 wurde die höchste MW-Leistung im Plasma absorbiert, in Messung 6 die geringste.

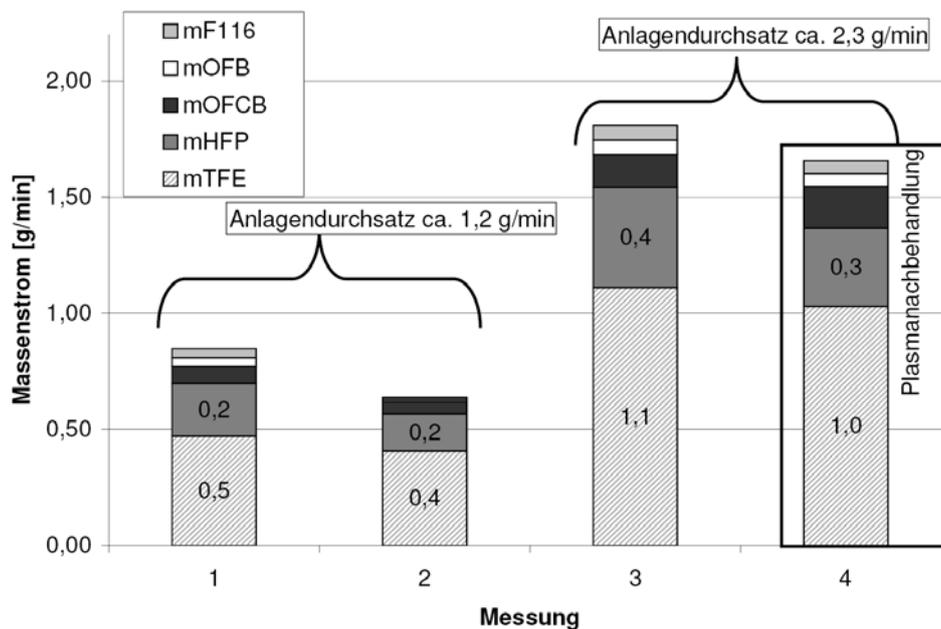
Je höher die absorbierte Leistung im Plasma ist, desto geringer wird der TFE Massenstrom. Bei Messung 6 ist durch technische Probleme der Massenstrom des Polymeren in die Wirbelschicht zu gering wodurch auch die Summe der Massenströme an Pyrolysefragmenten in der Plasmazone sinken.

Eine weitere Untersuchung des Plasmaeinflusses wurde in Versuch 3 durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.3b dargestellt.

Während der Volumenstrom des zudosierten Argons und die Verweilzeit annähernd konstant bleiben, wurde der primäre und sekundäre Energieeintrag variiert. Mit erhöhter Plasmenbildung (maximal Sekundärleistung) ist der TFE Massenstrom am geringsten (Messung 2), bei minimaler Plasmenbildung am höchsten (Messung 1). Je höher die Plasmenbildung desto höher die OFB Massenströme. Das OFCB bleibt konstant. Der HFP Massenstrom verhält sich analog dem TFE Massenstrom.

## 12.1.8 Konventionell beheizte Pyrolyse

Bei der konventionell beheizten Pyrolyse wurde als Fluidisiergas Argon gewählt. Abbildung 26 zeigt die Ergebnisse dieser Untersuchung. Dargestellt sind die Massenströme der Produktgase der einzelnen Messungen. Bei Messung 4 wurde eine Plasmanachbehandlung mit  $P_{MW, Sekundär} = 414 \text{ W}$  durchgeführt. Neben der Primärenergie und dem Volumenstrom mit ca. 9,5 sl/min ist die Verweilzeit mit ca. 0,4 s und die Reaktortemperatur mit ca. 730°C konstant. Wegen der deutlich erschwerten Versuchsführung im konventionellen Betrieb wurde die Fördergeschwindigkeit auf die untere Grenze von ca. 1,2 g/min für die Messungen 1 u. 2 gesenkt. Für Messung 3 u. 4 wurde die Standardfördergeschwindigkeit von ca. 2,3 g/min gewählt. Die gemessenen Konzentrationen der Messung 1 und 2 differieren geringfügig. Alle Massenströme sind in Messung 1 niedriger als in Messung 2. Diese Abweichung könnte aufgrund nicht konstanten Förderverhaltens der Dosiereinrichtung am unteren Limit erklärt werden. Bei Messung 3 erhöhen sich die Massenströme der Produktgase um den Faktor 1,5-2 erwartungsgemäß, da der Eduktmassenstrom um die selbe Größenordnung angehoben wurde.



**Abbildung 26** Massenströme der Produktgase des konventionellen Versuchs

Bei Messung 4 mit Plasmanachbehandlung sind alle Konzentrationen analog den Mikrowellenversuchen erneut abgesenkt.

## 12.1.9 Anlagendurchsatz

In den bisherigen Experimenten wurde ein Anlagendurchsatz (Eduktmassenstrom) von 2,5 g/min gewählt, wodurch sich der Produktgasanteil im Gasstrom auf ungefähr 3-6 Vol% beschränkt. Zur Untersuchung der Partialdrücke der Produktgase auf die Gaszusammensetzung wurde ein Versuch mit doppeltem und dreifachem Anlagendurchsatz durchgeführt. Abbildung 5.5 zeigt den direkten Vergleich der Produktgaskonzentrationen bei unterschiedlichen Anlagendurchsätzen.

Mit zunehmendem Produktgasanteil wurde der Argonvolumenstrom von 8,2 auf 2,5 sl/min herabgesetzt, um einen Stoffaustrag durch zu hohe Gasgeschwindigkeiten zu vermeiden. Der Anteil

der Produktgase nimmt von 3 auf maximal 34 Vol% zu. Die TFE und HFP Konzentration nimmt linear mit dem Anlagendurchsatz zu, während die OFCB Konzentration überproportional steigt. Ab einem Anlagendurchsatz von ca. 5 g/min tritt OFB auf. Die F116 und OFB Konzentration bleibt vernachlässigbar gering im Vergleich zur TFE und HFP Konzentration. Mit dem Anlagendurchsatz von 7,5 g/min wurde die Messgrenze des GC erreicht.

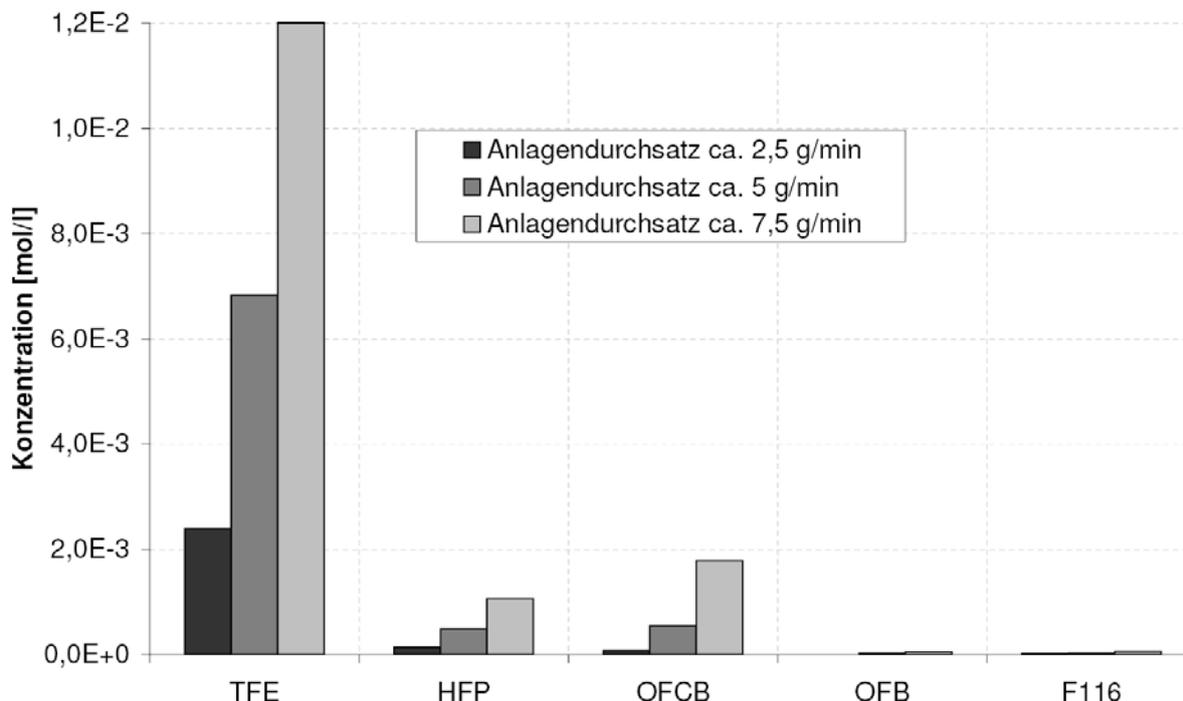


Abbildung 27 Direkter Vergleich der Produktgaskonzentrationen bei unterschiedlichen Anlagendurchsätzen

## 12.2 Depolymerisation von Polytetrafluorethylen-Reingranulat (TFR1105)

Im Gegensatz zum TF4215 handelt es sich bei dem PTFE Polymer TFR1105 um ein Reingranulat. Die Änderungen der Wirbelschichtkennzahlen, die aus den kleineren Partikeldurchmessern im Vergleich zum PTFE Graphitcompound resultieren, sind sehr gering und können vernachlässigt werden.

Es konnten nur gasförmige Komponenten mit ca. 78 Gew% und anorganisches HF in Höhe von ca. 10 Gew% festgestellt werden. Unzersetzte Rückstände in Quensche, Krümmer, Reaktorrohr und Wirbelgut treten in nicht messbaren Größenordnungen auf. Die Zersetzung verläuft vollständig. Das Produktgas setzt sich aus 85 mol% TFE, 9 mol% HFP, 4 mol% OFCB, 1 mol% OFB und 1 mol% F116 zusammen.

Abbildung 28 zeigt die Produktgasmassenströme und die absorbierte Mikrowellenleistung der Wirbelschicht  $P_{MW,primär}$ . Neben der Mikrowellenleistung wurde der Argon-Jet-Volumenstrom variiert, was in den Massenströmen berücksichtigt ist. Grundsätzlich erfolgte allerdings eine Dampffluidisierung. Bei hohen Leistungen, wie bei der Messung 1 u. 2 ist der TFE Massenstrom deutlich geringer als bei niedrigen Leistungen. (vgl. Messung 4-6). Im Gegensatz zum HFP

Massenstrom. Je höher die Leistung desto höher der HFP Massenstrom. Das OFB tritt bei Messung 1 u. 2 bei hohen Leistungen auf.

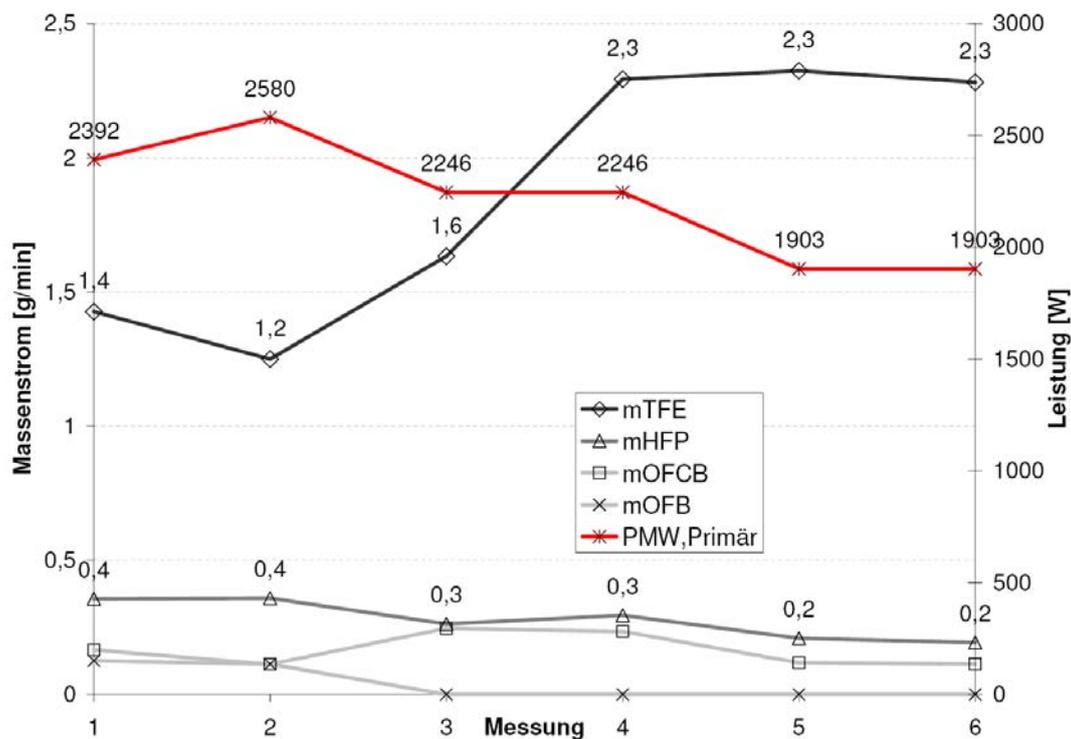


Abbildung 28 Produktgasmassenströme, absorbierte Mikrowellenleistung

### 12.3 Depolymerisation von Tetrafluorethylen-Hexafluorpropen-Copolymer (FEP6322)

Der Fluidisiergasstrom bleibt konstant bei 10 sl/min während des Versuches. Variiert wurde die Mikrowellenleistung und damit die Temperatur. Aufgrund des schwierigen Förderverhaltens von FEP konnten nur geringe Mengen FEP im Bereich von 1-1,2 g/min gefördert werden. In Folge dessen wurden nur sehr geringe Konzentrationen im Abgas gemessen.

Das verwendete FEP weist einen HFP Massenanteil von ca. 15 Gew% auf, was einem Stoffmengenanteil von ca. 10,5 mol% entspricht. Die Massenbilanz konnte zu ca. 90 Gew% geschlossen werden. Auf die gasförmigen Produkte entfallen davon 87 Gew%, den Rest bildet gelöstes KF mit 3 Gew%. Es konnten keine flüssigen Rückstände beobachtet werden. Feste, unzersetzte Rückstände sind in nicht messbaren Mengen an der Oberfläche des Quenschenbehälters beobachtet worden. Die Depolymerisation läuft somit vollständig ab. Von den gasförmigen Produkten entfallen ca. 63 Gew% auf TFE, 17 Gew% auf HFP. Auf OFCB und OFB entfallen jeweils 3 Gew% bezogen auf die eingebrachte FEP Menge. Bezieht man die einzelnen Produktkonzentrationen auf die Gesamtproduktkonzentration, so entfallen 72 mol% auf TFE, 21 mol% auf HFP, 4 mol% auf OFCB und 3 mol% auf OFB.

Abbildung 29 zeigt die Produktgaszusammensetzung in Abhängigkeit der Mikrowellenleistung. Mit steigendem Energieeintrag nimmt der Anteil an TFE ab, der von HFP zu. Das OFB nimmt mit

steigendem Energieeintrag aufgrund der sich erhöhenden HFP Konzentration zu. Im Gegensatz zum OFCB welches mit sinkender TFE Konzentration abnimmt.

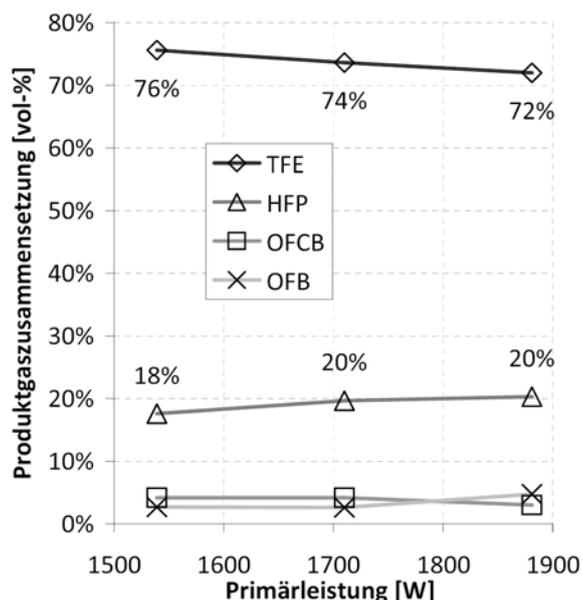


Abbildung 29 Produktgaszusammensetzung bei der Pyrolyse von FEP in Abhängigkeit der Mikrowellenleistung

## 12.4 Depolymerisation von Tetrafluorethylen-Perfluorpropyl-Vinyl-Ether (PFA6515)

Das eingesetzte PFA hat mit 4 Gew% PPVE einen sehr geringen Comonomeranteil. Der PPVE Stoffmengenanteil errechnet sich zu ca. 2 mol%, der Sauerstoff-Massenanteil zu 0,27Gew%. Die Massenbilanzen der beiden Experimente im PFA-System konnten zu 91 Gew% geschlossen werden. Die Ausbeute an gasförmigen Produkten liegt bei 75 Gew%, wovon 64 Gew% TFE, 7 Gew% HFP und 3 Gew% OFCB sind. Die festen Rückstände belaufen sich auf insgesamt 10 Gew%. Flüssige Komponenten konnten nicht nachgewiesen werden. Das anorganisch gebundene Fluor in Form von KF hat einen Anteil von 5 Gew%. Das Produktgas setzt sich aus 83% TFE, mit 12% HFP und 4% OFCB zusammen. Von den festen Rückständen wurden mit ca. 6 Gew% als schaumartige Ablagerungen in der Quensche gefunden. Durch Trocknung der Ablagerung konnte diese als Feststoff identifiziert werden.

Während des Experiments kommt es zur Abscheidung von wachsartigen Zwischenprodukten an der Reaktorwand die während des Prozesses auf und abgebaut werden. An der Reaktorwand verbleibt ein schwarzer pyrolysiertes Rückstand.

Die Ablagerungen wurden mittels FTIR untersucht. Es konnten im Rückstand der Quensche sauerstoffhaltige Fluorverbindungen nachgewiesen werden.

Im Vergleich zum FEP zersetzt sich das PFA deutlich schlechter. Bei Unterschreitung der für eine vollständige Zersetzung notwendigen Reaktortemperatur von 650 °C kommt es sehr schnell zu einer Verstopfung der Wirbelschicht, weshalb mit höheren Mikrowellenleistungen von 2,6 kW gearbeitet wurde (Standard: 1,8-2,2 kW).

Bei der Versuchsdurchführung wurde mit konstantem Wasserdampf-Fluidisiergasstrom und Mikrowellenleistung gearbeitet. Abbildung 30 zeigt die Produktgaskonzentrationen des PFA-Versuchs.

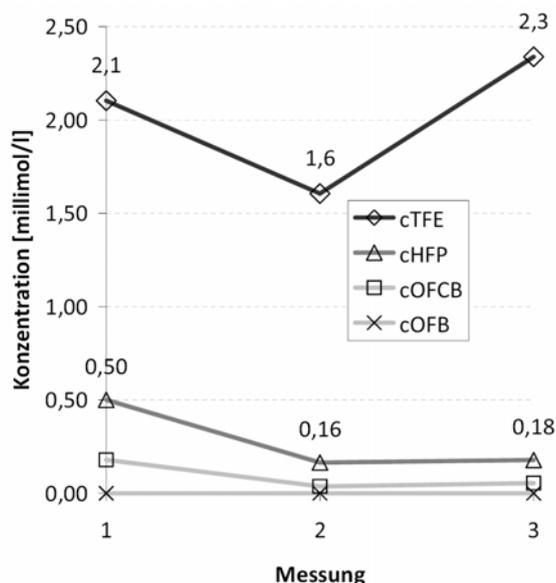


Abbildung 30 Konzentrationen der Produktgase bei der PFA-Pyrolyse

Die Gesamtkonzentration der Messungen 1 und 3 sind mit ca. 2,6 mol/l gleich und bewegen sich in Größenordnungen vergleichbar mit denen der FEP und PTFE Experimente. Die Gesamtkonzentration von Messung 2 ist etwas niedriger, was auf einen Effekt durch Änderung des Eduktmassenstroms zurückzuführen ist. Die TFE Konzentration ist in Messung 3 am höchsten, in Messung 2 am niedrigsten. Die höchste HFP Konzentration wurde in Messung 1 festgestellt.

Ein Einfluss des Fluidisierergases auf den Depolymerisationsprozess konnte nicht festgestellt werden. Mit Argon und Wasserdampf wurden jeweils die Verbindungen TFE, HFP, OFCB und F116 detektiert, was in Abbildung 31 dargestellt ist. Sauerstoffhaltige Produktgase konnten durch die GC-Analyse nicht festgestellt werden.

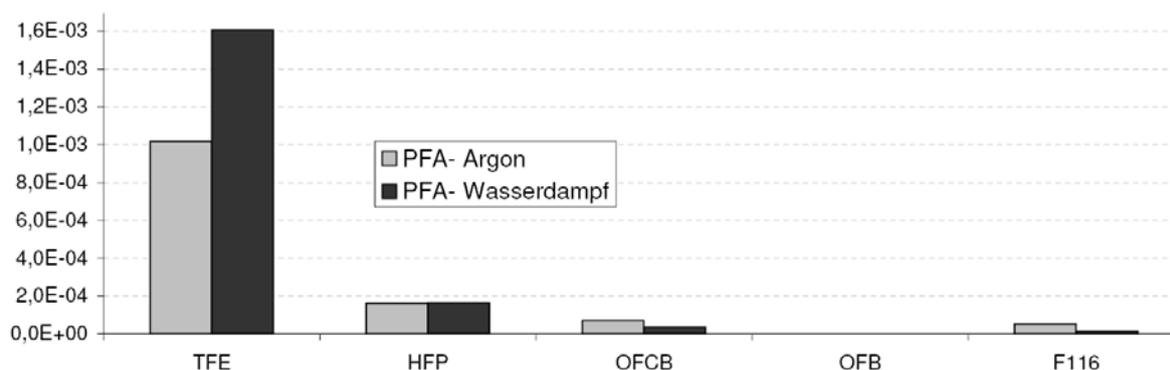


Abbildung 31 Direkter Vergleich zwischen Argon und Dampffluidisierung bei der Pyrolyse PFA

## 12.5 Depolymerisation von teilfluorierten Polymeren mit niedrigem CH<sub>2</sub> Anteil (THV815)

THV kann im Wirbelschichtprozess zersetzt werden. Ab 600°C erfolgt die Zersetzung in Argon mit einem Umsatz von ca. 90% zu gasförmigen Produkten. Beim Betrieb in Argon kann es selbst bei 660°C zu Verklebungen kommen, die Fluidisierung der Wirbelschicht destabilisieren. Unter Argon werden massive Ablagerungen an den Wänden des Quarzreaktors festgestellt und es wurde

unzersetztes THV in der Quenschicht gefunden. Die Umsätze sind in Abbildung 32 dargestellt. Wesentlich stabiler verläuft die Zersetzung von THV unter Wasserdampf, da hier mehr Mikrowellenenergie in die Wirbelschicht eingetragen werden konnte und so höhere Temperaturen erreicht wurden. Höhere Umsätze wurden aber auch unter Wasserdampf nicht erreicht, Ablagerungen an den Reaktorwänden sind hingegen kaum aufgetreten.

Die Massenbilanz konnte bei den Argonversuchen bis zu 78% geschlossen werden, unter Wasserdampf bis zu 92%.

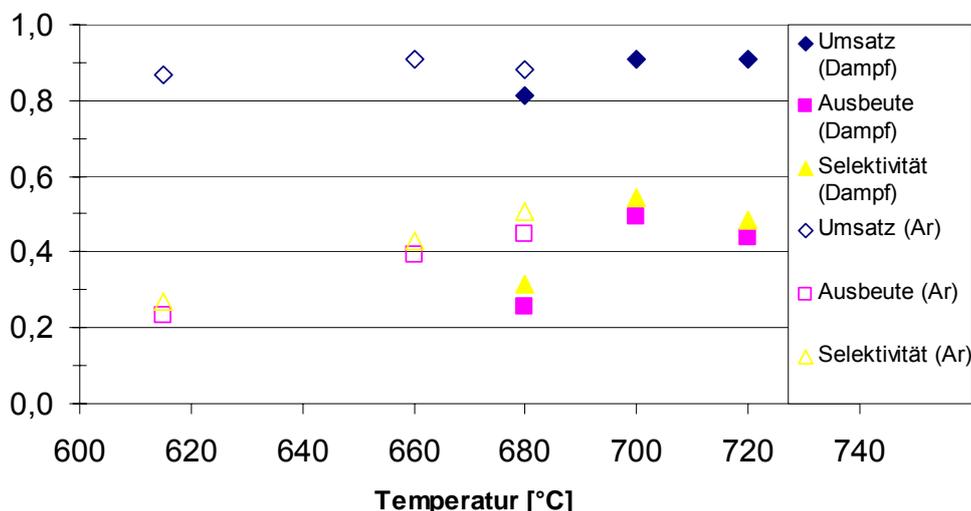


Abbildung 32 THV Versuche in der Wirbelschicht

In beiden Atmosphären konnten keine hohen Ausbeuten erzielt werden (entsprechend  $CF_2$  Bilanz). Die Obergrenze scheint bei 50% Ausbeute zu liegen. Auch die Selektivität ist bei 54% limitiert. Beide Maximalwerte wurden unter Dampf erzielt.

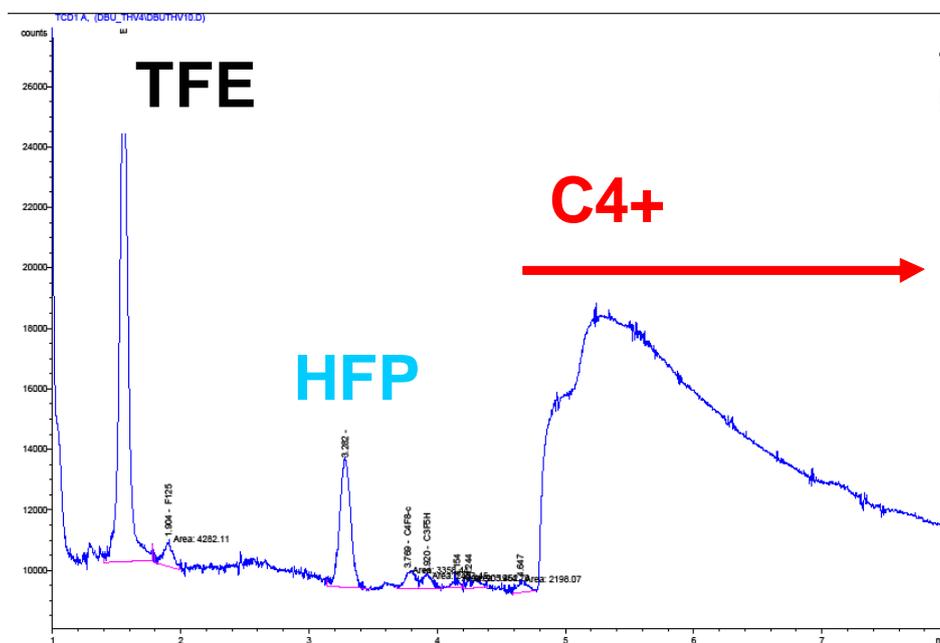


Abbildung 33 GC-Scan: THV Pyrolyse bei 720°C unter Dampf in der Wirbelschicht

Da der Wasserdampf bei der Zersetzung von THV auf TFE nicht stabilisierend wirkt, scheinen TFE und HFP erst gar nicht zu entstehen. Das Difluorcarben könnte direkt mit einem nicht perfluorierten

Molekül zu längerkettigen Molekülen reagieren. Dies legt die Betrachtung in Abbildung 33 nahe, in der zu erkennen ist, dass es während des Versuches zu einer Bildung längerkettiger, C<sub>4</sub>+ Molekülen kommt, die vom GC nicht aufzutrennen sind (ab der 4. min).

## 12.6 Depolymerisation von teilfluorierten Polymeren mit hohem CH<sub>2</sub> Anteil (ET6235A)

Der Versuch in der Mikrowellenwirbelschicht konnte nicht durchgeführt werden, da die Wirbelschicht sofort verklebte und zusammenbrach, so dass die Pyrolyse von ETFE nur im Rührbett durchgeführt wurden.

## 12.7 Thermogravimetrische Untersuchungen

Zur Bestimmung der genauen PTFE bzw. Graphitanteile im Compound, der Zusammensetzung des Quenchenrückstandes und zur Klärung der ablaufenden Pyrolyseprozesse wurden TGA-DSC Untersuchungen durchgeführt. Die Pyrolyseprodukte wurden Massenspektroskopisch und mittels FTIR analysiert.

### 12.7.1 PTFE Graphitcompound

Abbildung 34 zeigt den zeitlichen Verlauf der thermogravimetrischen Analyse. Durch die konstanten Temperaturplateaus bei 50, 100, 150 °C können mögliche leichtflüchtige Perfluoroverbindungen im Bereich C<sub>5</sub> bis C<sub>7</sub> entweichen und detektiert werden, welche jedoch nicht auftreten.

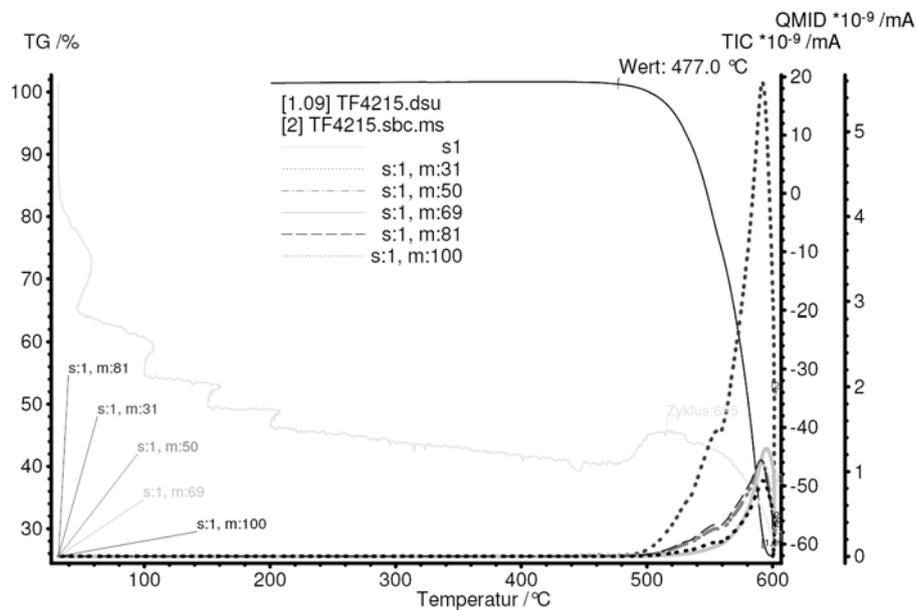


Abbildung 34 Thermogravimetrische Analyse mit Massenspektroskopie des PTFE Graphitcompound

Erst bei einer Temperatur von ungefähr 450°C beginnt die Zersetzung des PTFE. Die Pyrolyserate des Polymers nimmt mit steigender Temperatur bis 600°C zu. Es verbleibt ein Kohlenstoffrückstand von weniger als 25 Gew%. In der Restmasse können noch sehr geringe PTFE Rückstände nachgewiesen werden.

Die detektierten Fragment-Ionen sind nach ihrer Intensität in Tabelle 5 dargestellt, nicht detektierte Fragment-Ionen sind mit einem Bindestrich gekennzeichnet. Die Menge der Fragment-Ionen nimmt mit steigender Temperatur, also mit zunehmender Depolymerisationsgeschwindigkeit erwartungsgemäß zu. Als ionisiertes Molekül kann das TFE identifiziert werden. Da die Fragment-Ionen während der Temperaturplateaus nicht nachweisbar sind, kann davon ausgegangen werden, dass sich keine leichtflüchtigen Komponenten im Edukt befinden. Neben den detektierten charakteristischen Bruchstücken können noch  $\text{CO}_2^+$  sowie C1-C3 nachgewiesen werden.

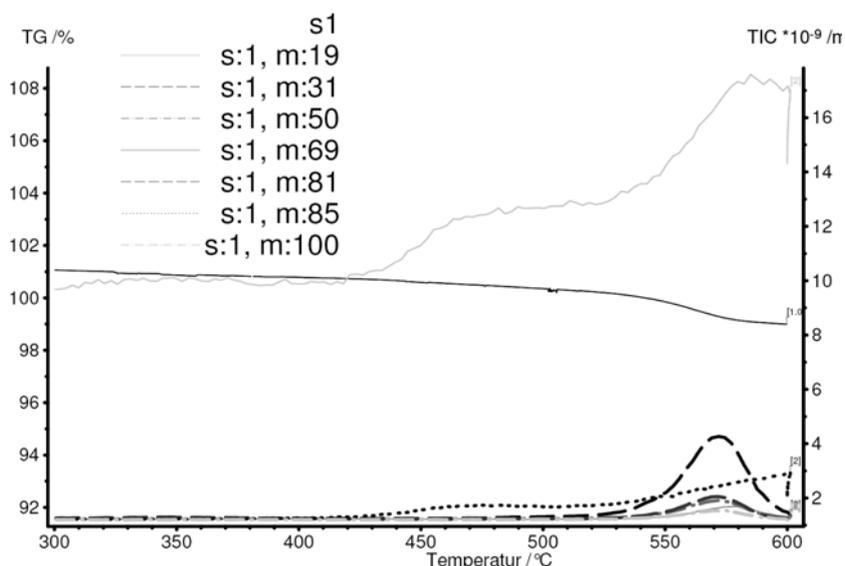
**Tabelle 5** Fragment-Ionen des PTFE Graphitcompound

Rangfolge	1	2	3	4	5	-	-
Radikal	$\text{CF}^+$	$\text{C}_2\text{F}_3^+$	$\text{CF}_2$	$\text{CF}_3^+$	F	$\text{COF}^+$	$\text{COF}_2^+$
Molekularmasse	31	81	50	69	19	47	66

## 12.7.2 Quensenrückstand

Der Quensenrückstand wurde hinsichtlich seiner Zusammensetzung thermogravimetrisch analysiert.

Abbildung 35 zeigt die Fragment-Ionen in Abhängigkeit von der Temperatur. Die Massenänderungen im unteren Temperaturbereich werden durch F- verursacht. Erst ab einer Temperatur von über  $450^\circ\text{C}$  sind die für PTFE typischen Fragment-Ionen zu erkennen. Weder  $\text{COF}^+$  noch  $\text{COF}_2^+$ , die auf toxische Substanzen und Reaktionen des Polymers mit Wasserdampf hinweisen, können nachgewiesen werden. Die Masse 85 im Spektrum des Rückstandes könnte von  $\text{COF}_3$  stammen. Wahrscheinlicher ist angesichts des hohen F- Gehalts und des Verlaufs der Masse 85 zur Masse 19, dass die Masse von  $\text{SiF}_3^+$  stammt, welches aus der Glaskapillare unter der Fluoreinwirkung gelöst wird.



**Abbildung 35** Thermogravimetrische Analyse mit Massenspektroskopie Quensenrückstandes

Eine TGA Analyse von Schierholz et al. [5] von bestrahltem PTFE unter Luft liefert  $\text{COF}^+$  und  $\text{COF}_2^+$ .

Das Fehlen der Fragment-Ionen  $\text{COF}$  und  $\text{COF}_2$  ein Beleg dafür, dass keine giftigen Perfluoralkane / Perfluoralkansäuren durch Plasma gespaltenes  $\text{H}_2\text{O}$  gebildet wird. Die Fragment-Ionen im Bereich von  $550^\circ\text{C}$  weisen stark auf unzersetztes PTFE hin.

### 12.7.3 FTIR Untersuchungen

Mit Hilfe der an die TG angeschlossene FTIR-Einheit soll ein Nachweis für eventuell gebildete flüchtige Komponenten > C4 erbracht werden und die Ergebnisse aus der MS-Analyse bestätigt werden.

Abbildung 36 zeigt die absorbierte Energie gegen die Zeit (Temperatur) sowie gegen die Wellenzahl des PTFE Graphitcompound (Abbildung 36a) und der Quenchenrückstand (Abbildung 36b) im Vergleich. Bei dem Compound bilden sich die ersten Peaks bei ca. 450 °C (8000 s). Die Intensität der Peaks nimmt mit steigender Temperatur zu. Die Intensitäten des Compounds sind erwartungsgemäß wesentlich höher als die aus dem Quenchenrückstand.

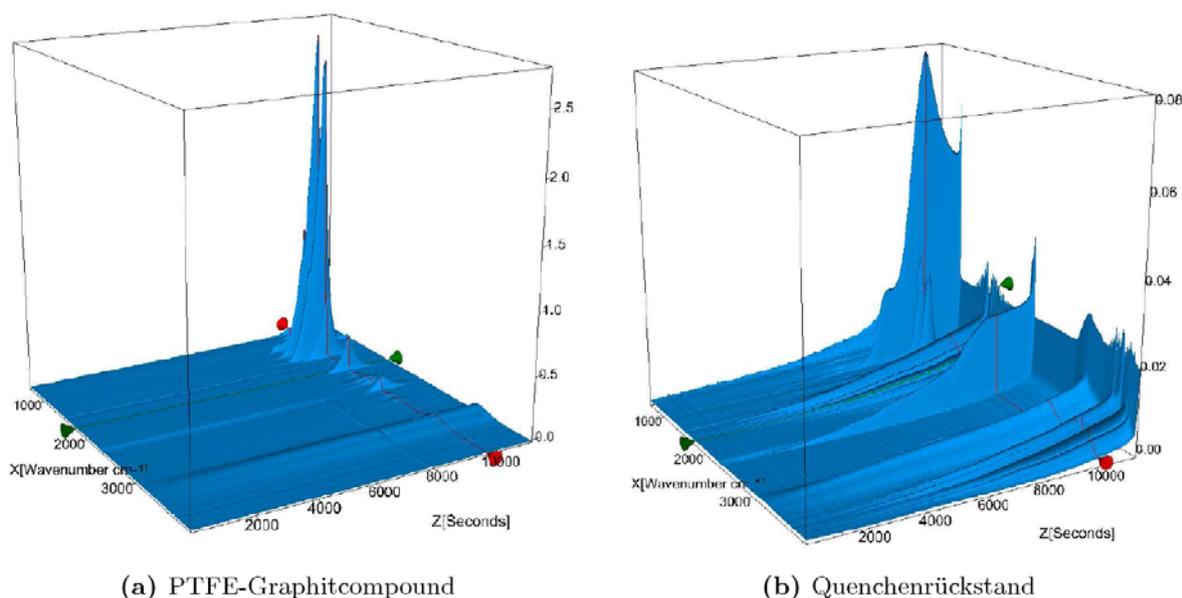


Abbildung 36 3D-IR-Spektren des PTFE Graphitcompounges

Abbildung 37 zeigt das Messsignal (blau) im Vergleich mit den Spektren von TFE (braun), OFCB (rot) und F116 (pink) [85]. Die Peaks im Fingerprint-Bereich von  $600\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$  können sehr gut mit TFE und OFCB abgedeckt werden. Im Gegensatz zum Hexafluorethan (F116). Die Peaks bei  $1029\text{ cm}^{-1}$  und  $1390\text{ cm}^{-1}$  können mit den Fingerprints von HFP zur Deckung gebracht werden. Die Spektren der Iso-Butene sind in Abbildung A.1 dargestellt. Tabelle 5.5 zeigt die Lage der für die Stoffklasse charakteristischen Banden auf. Die Bande bei  $1788\text{ cm}^{-1}$  ist eine endständige Doppelbindung, welche ein Hinweis auf kurzketttige Komponenten ist [11]. Die Bande ( $1730\text{ cm}^{-1}$ ) für innenständige Doppelbindung (vermehrt langkettige Komponenten) fehlt. Die deutlich kleinere Bande bei  $1744\text{ cm}^{-1}$  kann nach Ignateva [99] dem Tr/Cis-OFB zugeordnet werden.

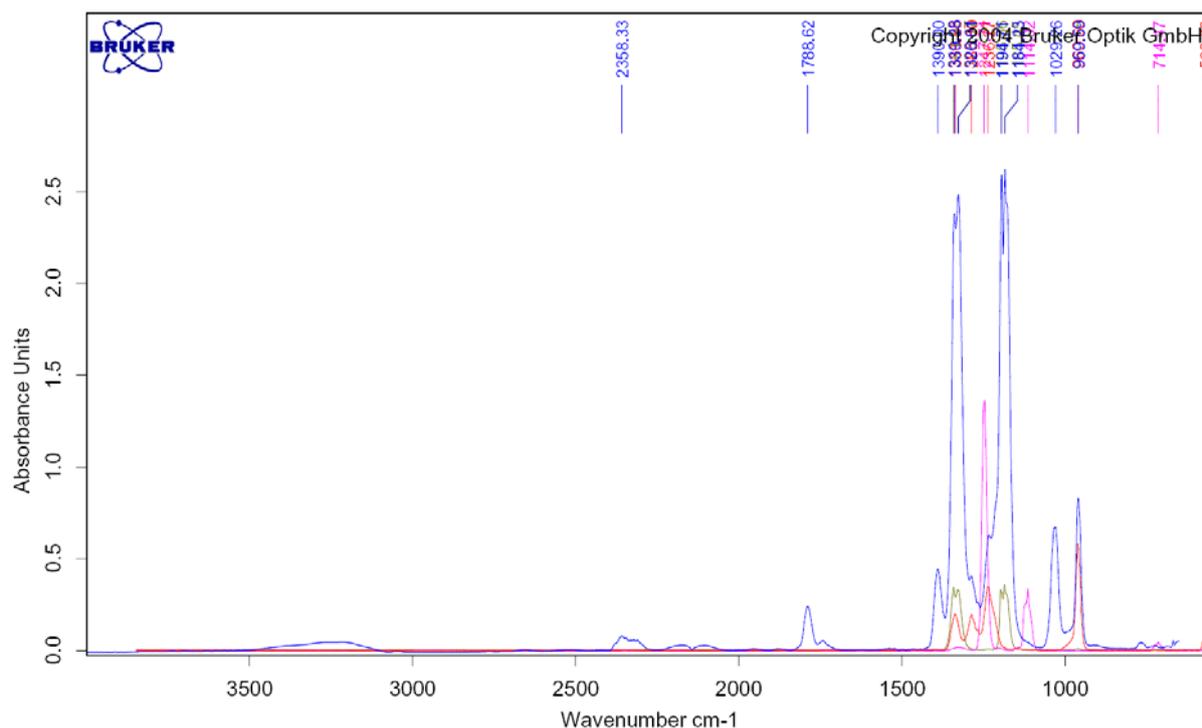


Abbildung 37 IR-Absorptionsspektrum des PTFE Graphitcompounds bei 600°C

Tabelle 6 IR-Banden wichtiger Bindungen

Bindung	-CF=CF <sub>2</sub>	-COF	-CF=CF-	-CF=C<	-CF <sub>3</sub>	C-H	COOH	OH	C-F
$\nu$ [cm <sup>-1</sup> ]	1785-1795	1884	1730 / 1717	1690	980-985	2850-3200 1400	1809-1812	3557	1240

Abbildung 38 zeigt das IR-Transmissionsspektrum des Quenschenrückstandes bei ca. 580°C. Nur das Spektrum von TFE passt in den Fingerprint-Bereich. Die Bande bei 1690 cm<sup>-1</sup> weist auf an der innenständigen Doppelbindung verzweigte Perfluoralkene oder auf Perfluoralkadiene hin. Die Bande bei 1784 cm<sup>-1</sup> mit geringerer Intensität kann durch eine endständige Doppelbindung erklärt werden. Die Bande 1688 cm<sup>-1</sup> kann als tertiäres Buten mit CF<sub>3</sub>-Gruppen und CF<sub>2</sub> als Endstelle durch den Nebenpeak 1463 cm<sup>-1</sup> identifiziert werden [6].

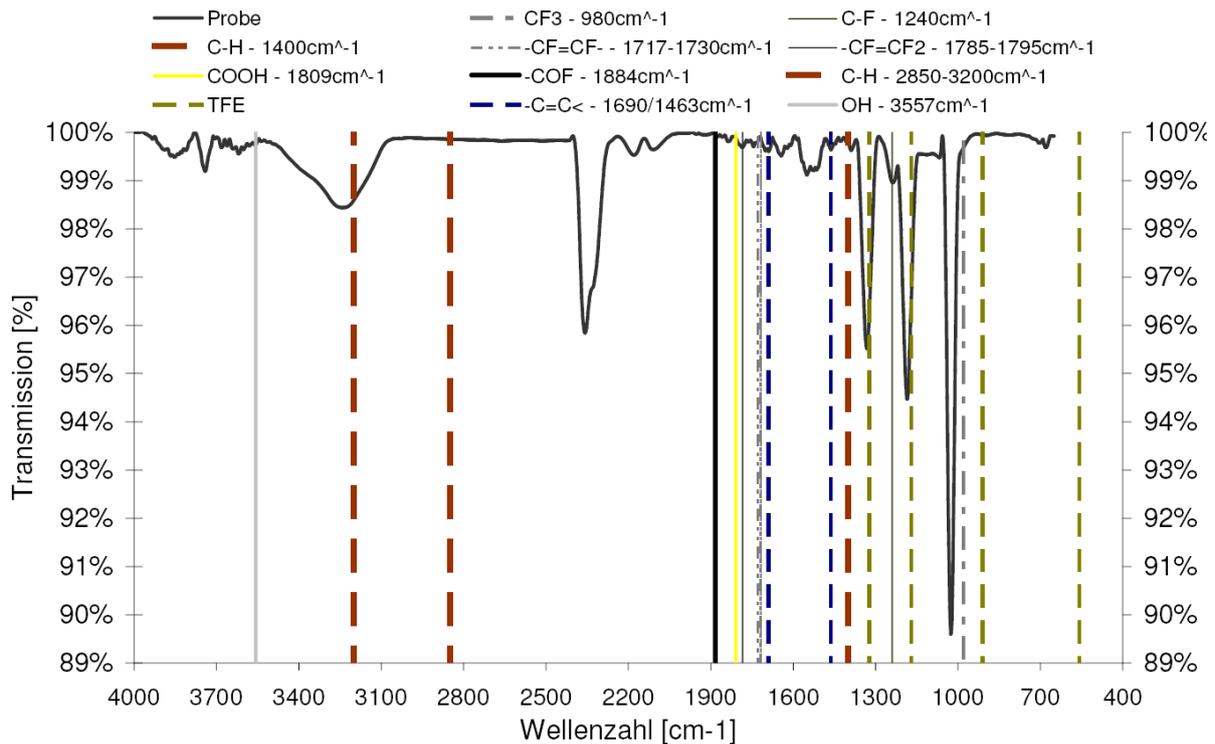


Abbildung 38 IR-Transmissionsspektrum des Quenschenrückstandes bei 580°C

Die Bande bei  $1744\text{ cm}^{-1}$  weist auf die Tr/Cis-OFB hin. Durch Fehlen der Bande bei  $1885\text{ cm}^{-1}$ , welche signifikant für COF Gruppen ist, kann keine Oxidationen der Rückstände nachgewiesen werden. Die Transmissionsbanden der Perfluorbutene sind in ihrer Intensität sehr gering, was auf eine sehr geringe Konzentration schließen lässt. Es können keine Perfluoralkansäuren nachgewiesen werden, da die nötigen COOH Schwingungen bei  $1809\text{ cm}^{-1}$  und die OH Schwingung der COOH Gruppe bei  $3557\text{ cm}^{-1}$  fehlen.

Für das PFA-System wurde eine Untersuchung des Rückstandes von der Reaktorrohroberfläche und der Quensche im FTIR durchgeführt. Abbildung 39 zeigt das Transmissionspektrum mit wichtigen Banden gegen die Wellenzahl aufgetragen.

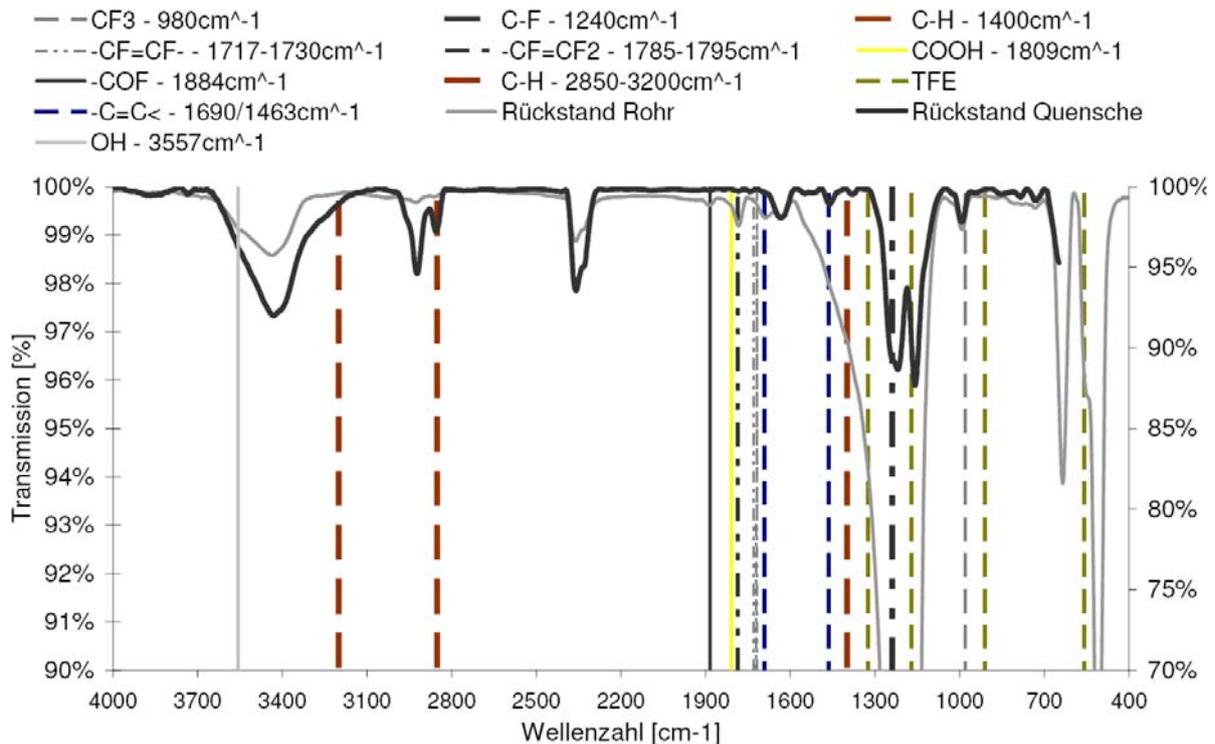


Abbildung 39 FTIR Analyse des Quenschensrückstandes und Ablagerungen auf dem Quarzrohr

Während in den Ablagerungen des Rohres nur C-F bei  $1240\text{ cm}^{-1}$  und  $\text{CF}_3$ -Banden bei  $980\text{ cm}^{-1}$  eindeutig zuzuweisen sind, können bei den Rückständen in der Quenschne  $\text{CF}_3$ , C-F, eine endständige Doppelbindung  $-\text{CF}=\text{CF}_2$  bei  $1785\text{ cm}^{-1}$  und einer linear terminierenden  $-\text{COF}$  Bande bei  $1885\text{ cm}^{-1}$  [6]. Es können ebenfalls keine Perfluoralkansäuren nachgewiesen werden.

## 13 Simulation der Reaktionskinetik der PTFE-Pyrolyse

### 13.1 Reaktionskinetik der Depolymerisation

Durch Simulation der Reaktionskinetik konnten Erkenntnisse über Reaktionsverlauf gewonnen werden.

Basis der Überlegung ist die Unterteilung der Reaktion in zwei getrennte Regime:

1. die Pyrolyse mit Übergang des Primärproduktes (DFC) und TFE in die Kernströmung
2. Weiterreaktion von DFC und TFE in der Kernströmung

Abbildung 40 und Abbildung 41 zeigen die Konzentrationsprofile der Produktgase in Abhängigkeit der Verweilzeit und der Reaktortemperatur. Während Abbildung 40 die Abläufe am schrumpfenden Korn bis zu dessen Zersetzung darstellt, zeigt Abbildung 41 die Weiterreaktion der gasförmigen Produkte in der Gasphase der Wirbelschicht ohne Verdünnung mit Dampf bzw. Argon. Zunächst sollen die Abläufe am Partikel näher dargelegt werden.

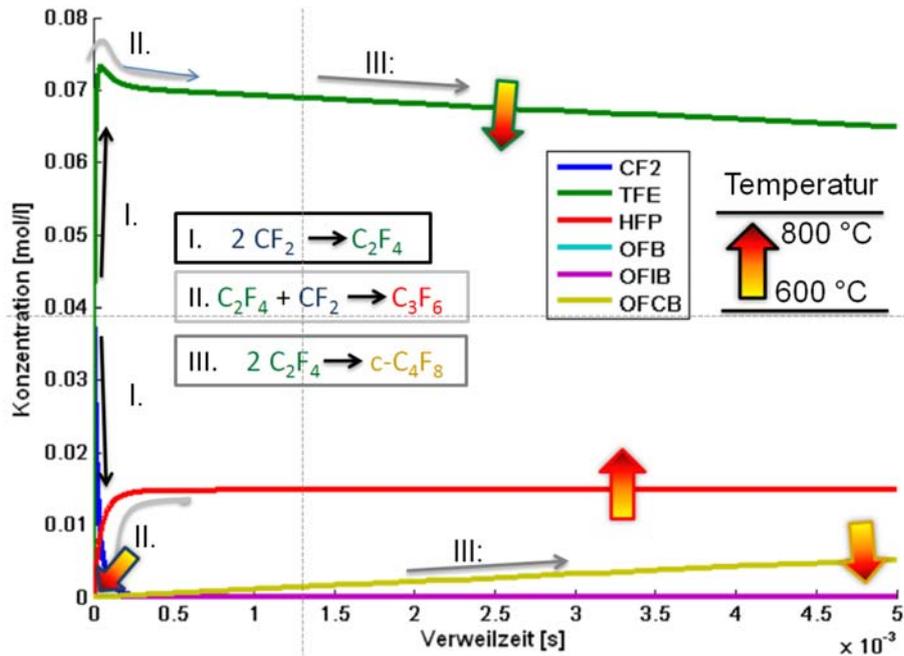


Abbildung 40 Konzentrationsprofil der Produktgase in Abhängigkeit der Verweilzeit und Reaktortemperatur für die Zersetzung eines Einzelpartikels

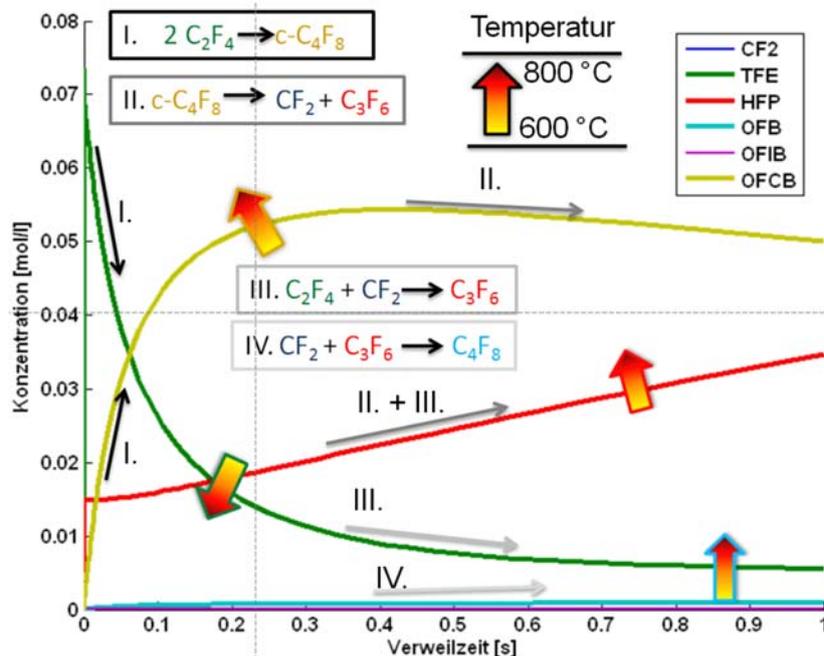
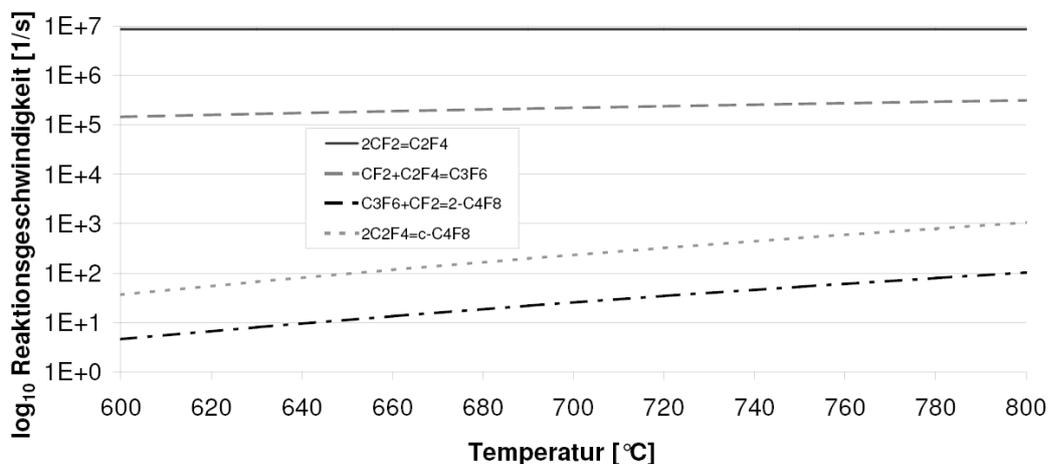


Abbildung 41 Konzentrationsprofil der Produktgase in Abhängigkeit der Verweilzeit und Reaktortemperatur für die Folgereaktionen in der Gasphase

Die DFC Konzentration fällt bei allen Temperaturen sehr schnell auf null ab und markiert nach 0,5-1 ms das Ende der Partikelzersetzung der eingesetzten PTFE Partikel mit  $d_p \approx 300-400 \mu\text{m}$ . Das TFE wird sehr schnell gebildet und hat bei allen Temperaturen ein globales Maximum nach 0,1-0,2 ms und fällt mit fortlaufender Verweilzeit und bei höherer Temperatur stärker ab. Grund hierfür ist die Dimersierungsreaktion zu OFCB, welches erst bei steigender TFE Konzentration gebildet wird. Bei höheren Temperaturen kommt es zu einer schnelleren Dimerisierung, da die Reaktionsgeschwindigkeit mit steigender Temperatur zunimmt.

Abbildung 42 zeigt die Reaktionsgeschwindigkeit der beschriebenen Reaktionen in Abhängigkeit der Temperatur. Während die TFE Bildung von Anfang an auf konstant hohem Niveau ist, steigt die HFP und OFCB Bildung mit zunehmender Temperatur stark an. Reaktionen mit Singlet-Carbenen laufen sehr schnell ab, da sie in einem Reaktionsschritt von statten gehen [3,4].



**Abbildung 42** Reaktionsgeschwindigkeiten einiger Zersetzungsreaktion

HFP wird solange gebildet, wie DFC in ausreichenden Konzentrationen für die Weiterreaktion vorhanden ist. Mit steigender Temperatur nimmt der Anteil an HFP infolge der Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit zu. Die ebenfalls von der lokalen DFC abhängenden HFP Folgereaktionen finden aufgrund des schnellen Primär- und Sekundärverbrauchs des DFC nicht statt. Am Partikel werden keine Perfluorbutene gebildet.

Werden die Produktgase nicht durch ein Fluidisiergas in einer Wirbelschicht oder einem Spülgas verdünnt, folgt nach der Zersetzung des Partikels die Weiterreaktion der Produktgase. Das TFE wird mit zunehmender Verweilzeit und höherer Temperatur stärker dimerisiert und die TFE Konzentration fällt deutlich. Nach vermehrter Dimerisierung kann das OFCB zum HFP und DFC rückgebildet werden. Dies ist am HFP Anstieg erkennbar. Das entstehende DFC reagiert nun vornehmlich mit dem TFE, was eine weitere Abnahme der TFE Konzentration zur Folge hat und die HFP Konzentration nochmals erhöht. Bei hohen HFP Konzentrationen kommt es zur Weiterreaktion mit DFC zu den OFB Isomeren. Die Bildung des toxischen OFIB ist zwar sterisch gehemmt, kann aber bei hohen lokalen Eduktkonzentrationen ebenfalls erfolgen.

Zur Vermeidung des äußerst problematischen OFIB lassen sich Verfahrensregeln ableiten:

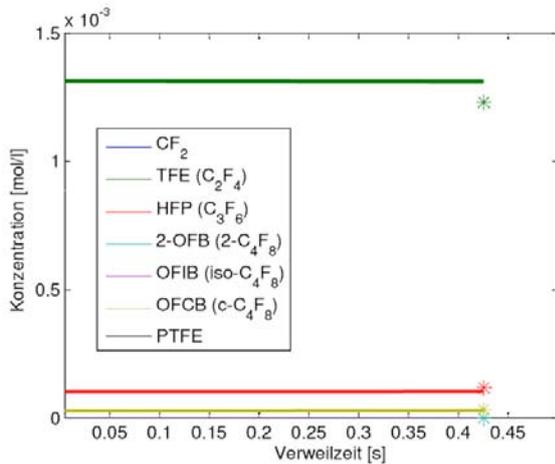
1. Kleine Partikelgrößen (geringe HFP Bildung)
2. Kurze Verweilzeiten in Wirbelschicht (Unterbinden der Weiterreaktion)
3. Moderate Temperaturen (600-650°C, Senkung der Reaktionsgeschwindigkeiten)
4. HFP Konzentrationserniedrigung

## 13.2 Überprüfung der Messwerte durch Simulation

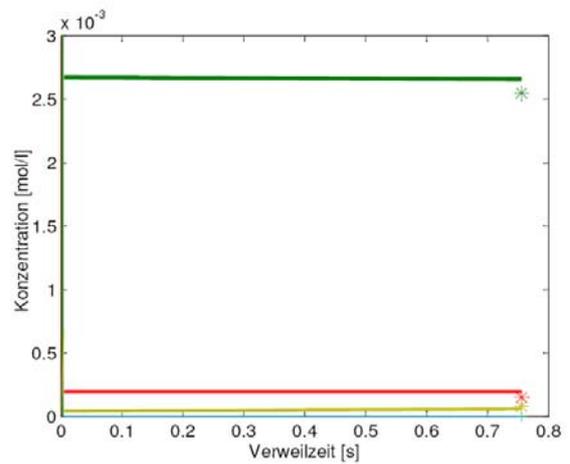
Die Simulation der Reaktionskinetik wurde unter Verwendung der Konzentrationsmesswerte aus den GC-Linienscans durchgeführt.

Abbildung 43 zeigt die Konzentrationsverläufe des Versuchs 5. Die Messwerte sind in den Abbildungen mit einem \* gekennzeichnet. Während bei geringer Produktgaskonzentration in der

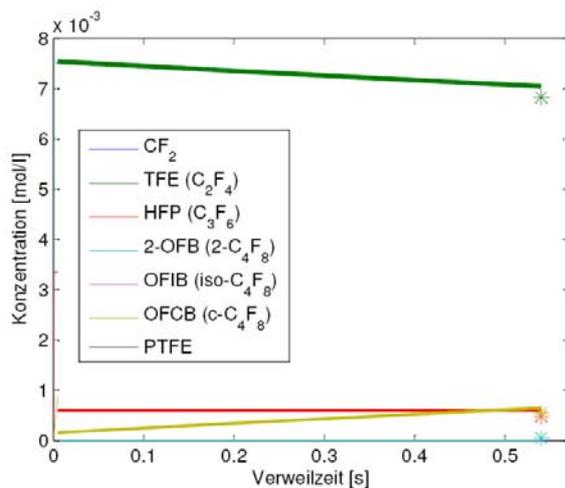
Wirbelschicht (Abbildung 43a und Abbildung 43b) keine Sekundärreaktionen auftreten, kommt es mit steigender Produktgaskonzentration im Abgas zu der Dimerisierungssekundärreaktion in der Wirbelschicht wie dies in Abbildung 43c und Abbildung 43d zu sehen ist. Hieraus kann gefolgert werden, dass es bei Produktgasanteilen von 0-10% am Gesamtgasstrom zu keinen bzw. vernachlässigbaren Sekundärreaktionen kommt und die Zusammensetzung der Produktgase hauptsächlich von den Bedingungen im und am PTFE Partikel bestimmt wird.



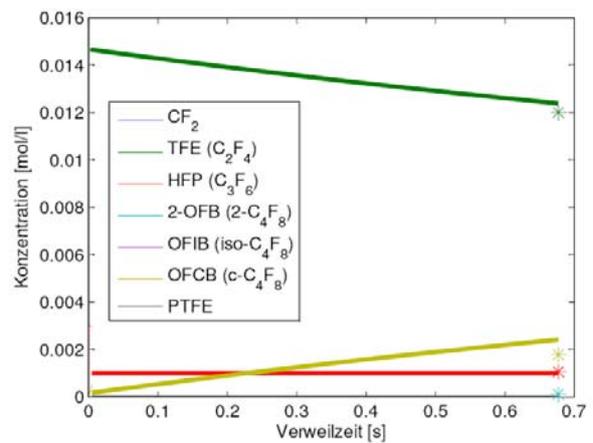
(a) Messung 1.



(b) Messung 2.



(c) Messung 3.



(d) Messung 4.

**Abbildung 43** Konzentrationsprofil der Produktgase in Abhängigkeit der Verweilzeit und Reaktortemperatur von Versuch 5 (\* Messwert)

## 14 Ergebnisse zur Pyrolyse im Rührbettreaktor

### 14.1 Depolymerisation von reinem PTFE (TFR1105)

Wie in Abbildung 44, sinkt der Anteil an TFE gegenüber HFP mit steigender Temperatur. Der OFCB Gehalt verhält sich annähernd analog dem TFE Gehalt. F116 tritt nur bei Dampfphase auf. Ein signifikanter Unterschied zwischen Dampf und Inertgas konnte nicht nachgewiesen werden.

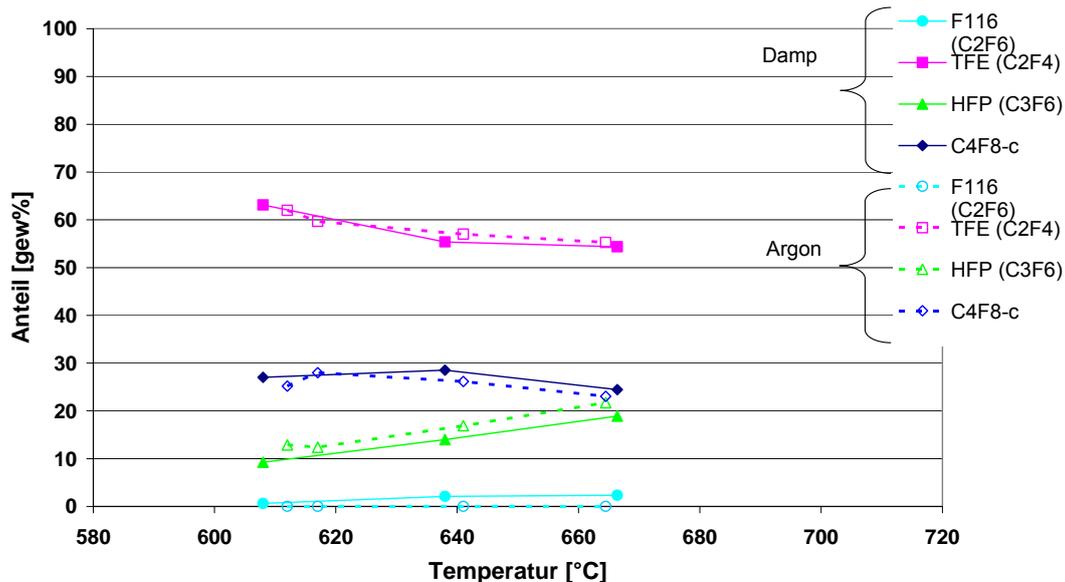


Abbildung 44 Temperaturabhängigkeit der Rührbettpyrolyse von reinem PTFE in Argon und Dampf (bis 10 Vol% = 25 Gew%)

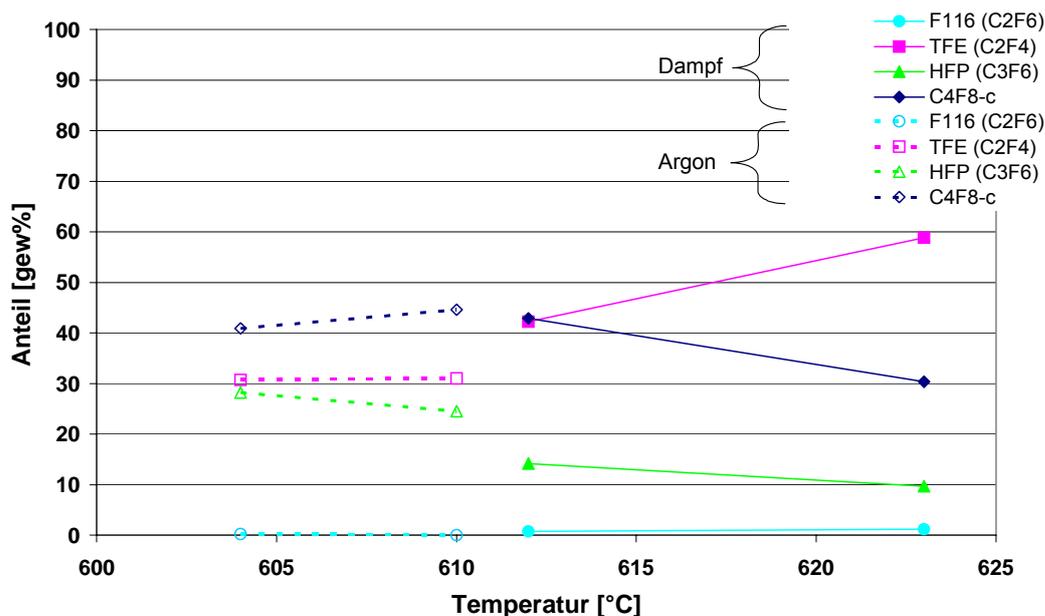


Abbildung 45 Temperaturabhängigkeit der Rührbettpyrolyse von reinem PTFE in Argon und Dampf bei erhöhter Konzentration organischer Komponenten (bis 22 Vol% = 52 Gew%)

Im zweiten Versuch (Abbildung 45) ist die Produktkonzentration auf 20 % im Inertgas verdoppelt worden. Da durch die unterschiedlichen Atmosphären im Vorversuch keine Unterschiede gemessen wurden, wurde darauf verzichtet, jeweils den ganzen Temperaturbereich zu durchlaufen.

Durch die höhere Konzentration und die längere Verweilzeit wird die Bildung von OFCB begünstigt, so dass sowohl unter Argon als auch unter Dampf die OFCB Konzentration bis 612°C über der von TFE liegt. Erst bei 623°C stellen sich Verteilungen ein, die auch im Vorversuch nachgewiesen wurden und bei denen TFE das Hauptprodukt ergibt. Auch im zweiten Versuch konnte nur unter Dampf eine geringe Menge an F116 von ungefähr 1 Gew% nachgewiesen werden.

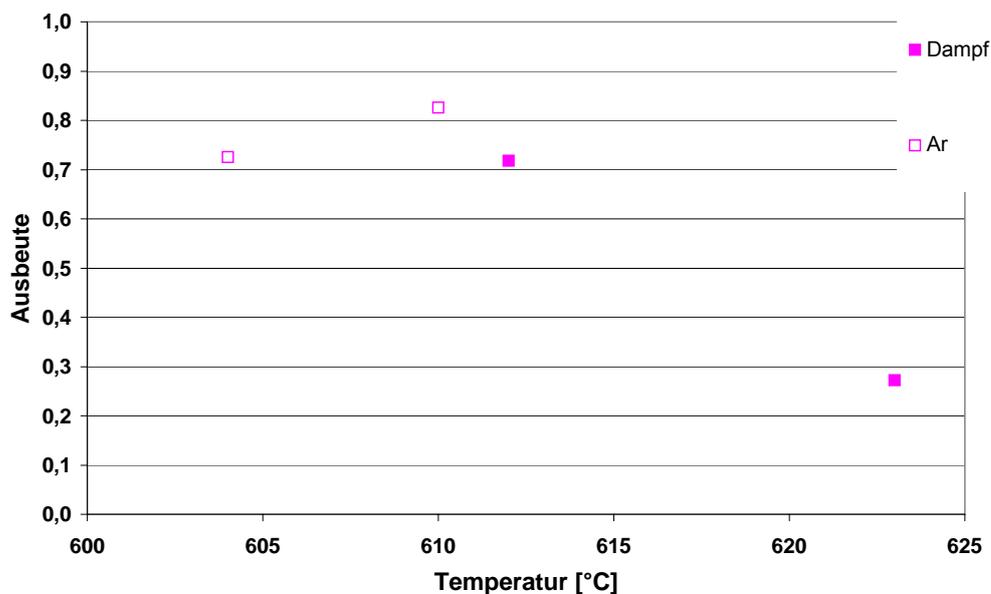
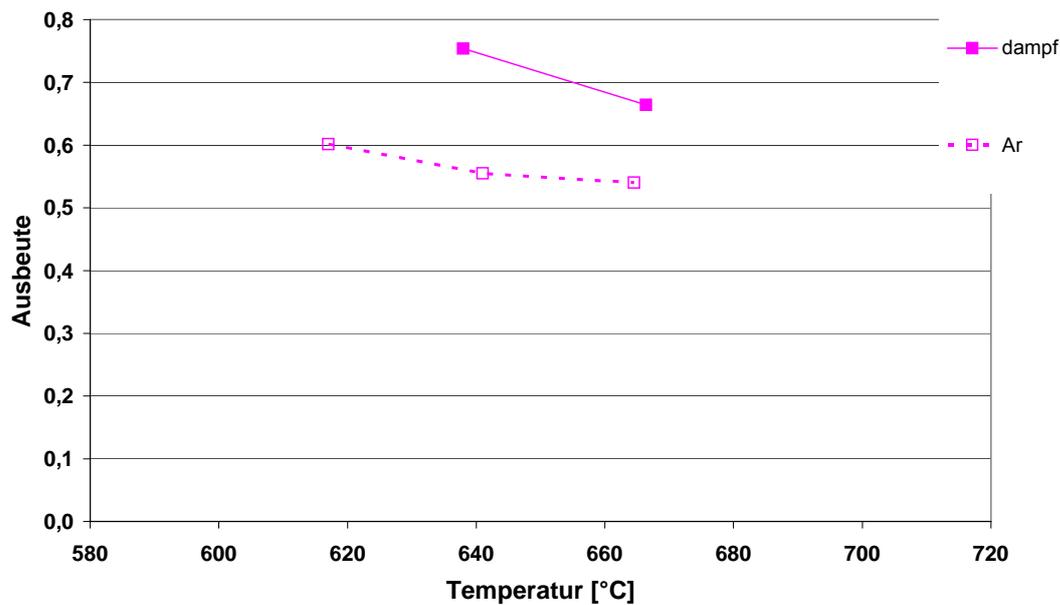


Abbildung 46 Temperaturabhängigkeit der Ausbeute (Bezogen auf TFE, HFP und OFCB) in 10% Verdünnung (oben) und 22% (unten)

Die in Abbildung 46 dargestellte Abhängigkeit der Ausbeute von der Temperatur zeigt erneut auf, dass die Ausbeute bei niedrigeren Temperaturen (um 600°C) höher liegt. Es konnten maximale Ausbeuten von 83% erzielt werden. Die Massenbilanz konnte nur zu 83% geschlossen werden. Die in der Quenschleife als KF gebundenen  $\text{CF}_2$  Äquivalente beliefen sich auf ca. 2 Gew%.

Die Zersetzungstemperatur im Rührbett sollte bei den eingestellten Verweilzeiten somit nicht über 610°C liegen.

## 14.2 Depolymerisation von Graphitcompound (TF4215)

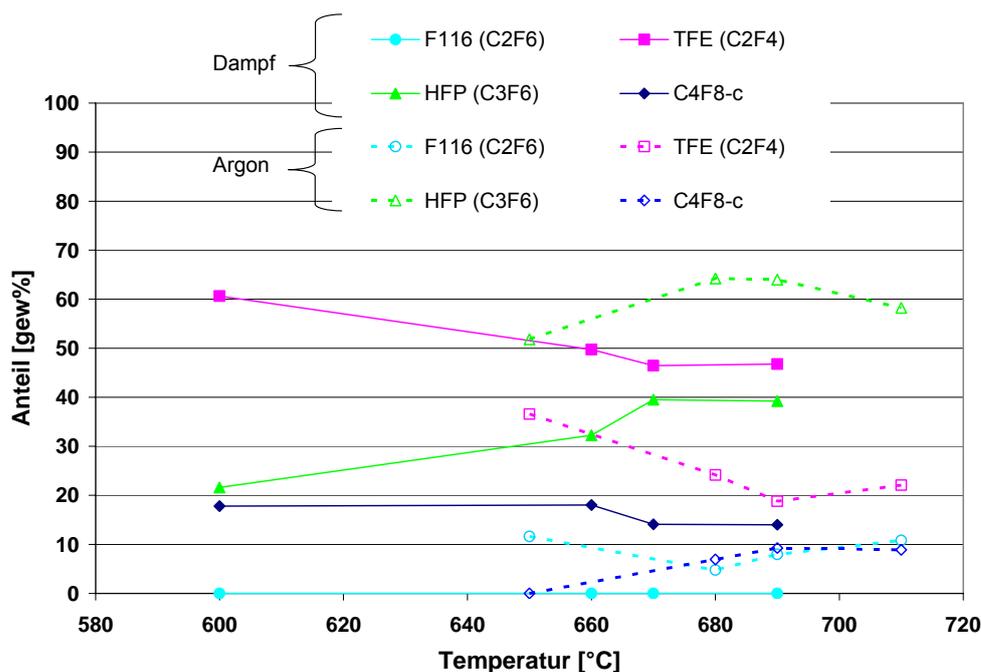


Abbildung 47 Produktgaszusammensetzung aus den Rührbettversuchen mit PTFE Graphitcompound. Es sind nur die quantifizierbaren Komponenten dargestellt.

Die Abbildung 48 zeigt die Temperaturabhängigkeit der Pyrolysereaktion im Rührbettreaktor. Unter Wasserdampf wird mit steigender Temperatur eine Abnahme der TFE Ausbeute hin zu HFP beobachtet, analog zur Wirbelschicht. Die OFCB Konzentration verläuft entsprechend dem Dimerisierungsgleichgewichtes parallel zur TFE Konzentration. Das Nebenprodukt F116 wurde im Temperaturbereich von 600°C bis 690°C nicht nachgewiesen.

Die Pyrolyse unter Argon ergibt als Hauptprodukt HFP und mindestens 15 Gew% weniger TFE. OFCB entsteht erst bei Temperaturen oberhalb von 650°C und die Temperaturabhängigkeit ist entgegengesetzt zum Verlauf der TFE Konzentration. F116 ist schon bei 650°C mit 10 Gew% in signifikanten Mengen im Produktgas vorhanden. Dieser Anteil bleibt weitgehend temperaturunabhängig.

Der Anteil an Nebenprodukten ist unter Argon höher als unter Dampf (Abbildung 48). Der Anstieg der Nebenprodukte mit der Temperatur ist in beiden Atmosphären ähnlich. In Argon bestehen die Nebenprodukte hauptsächlich aus F116 sowie anderen perfluorierten Alkanen, unter Dampf werden vermehrt hydrierte Spezies gebildet.

Da der Anteil an den im GC nicht identifizierbaren Spezies bis zu 40 area% betragen kann, ist die Schließung der  $\text{CF}_2$  Bilanz nur in entsprechenden Größenordnungen möglich gewesen.

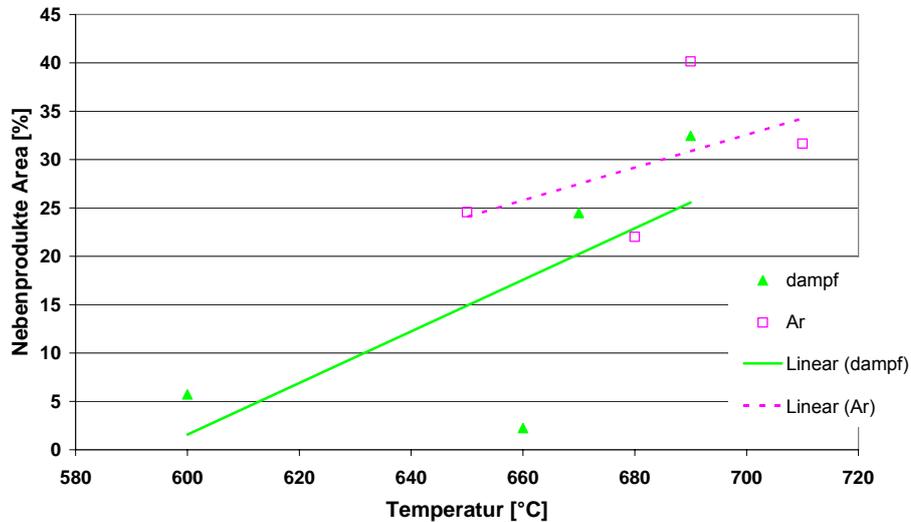


Abbildung 48 Flächenanteile der nicht quantifizierten Nebenprodukte der Rührbettpyrolyse von TF4215 in Abhängigkeit von der Temperatur

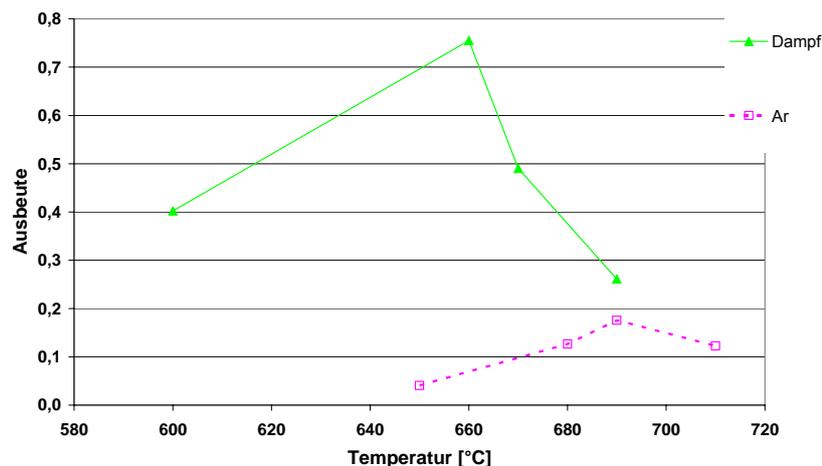


Abbildung 49 Ausbeute des Graphitcompounds in Abhängigkeit von der Temperatur

Aus der Abbildung 49 ist ersichtlich, dass die Ausbeute unter Dampf im Rührbett höher liegt als unter Argon. Dies liegt an dem höheren Anteil an Nebenprodukten und einer Änderung des pH-Wertes in der Quenschleife, der einem  $\text{CF}_2$  Äquivalent von 5 Gew% des eingesetzten Materials entspricht. Allerdings muss hier berücksichtigt werden, dass bedingt durch Schwierigkeiten mit der Compound Förderung in diesen beiden ersten Rührbettversuchen unter Argon mit einer hohen Verdünnung im Abgas bis auf 5 Vol% die Genauigkeit der GC-Messung bezüglich der Wertprodukte eingeschränkt ist. Das Maximum der Dampf-Kurve liegt mit  $660^\circ\text{C}$  bei niedrigeren Temperaturen als unter Argon ( $690^\circ\text{C}$ ).

## 14.3 Depolymerisation von Telomerstaub

Telomerstaub ist Filterfeinstaub aus der Produktion perfluorierter Polymere. Aufgrund seiner kleinen Partikeldurchmesser ( $< 100 \mu\text{m}$ ) ist er nur schwer zu handhaben. Die Dosiereinheit sowie Jet und Fallrohr sind nicht geeignet, um den Staub in den heißen Reaktorbereich zu fördern. Ferner ist damit zu rechnen, dass der Staub durch die Ausbildung von Strömungskämen durch den Reaktor transportiert wird, ohne sich zu zersetzen. Aus diesen Gründen wurde ein Verfahren entwickelt, den Telomerstaub für die Pyrolyse zu konfektionieren. Dazu wurde der Staub in ein plattenförmiges Gesenk einer Axialpresse eingefüllt. In 5 min wurde 500 kN Druck bei  $30^\circ\text{C}$  aufgebaut, die weitere 10 min gehalten wurden. Anschließend wurde innerhalb von 2 min entlastet. Die PTFE Platte wurde wieder grob aufgemahlen und das erhaltene Granulat auf  $< 1,5 \text{ mm}$  Partikelgröße gesiebt.

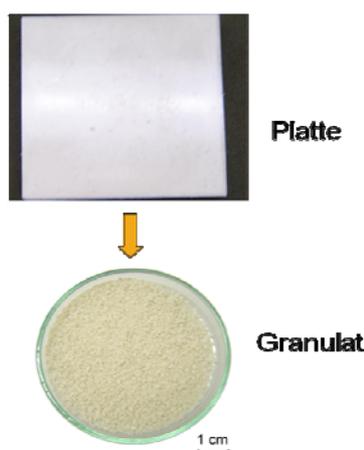


Abbildung 50 Konfektionierung von Telomerstaub

Die Produkte der Konfektionierung sind in Abbildung 50 dargestellt. Die erhaltene Fraktion konnte problemlos mit der Dosiereinheit in den Reaktor gefördert werden. Diese Konfektionierung wäre durch die Verwendung von Walzenpressen auch in den Produktionsmaßstab übertragbar.

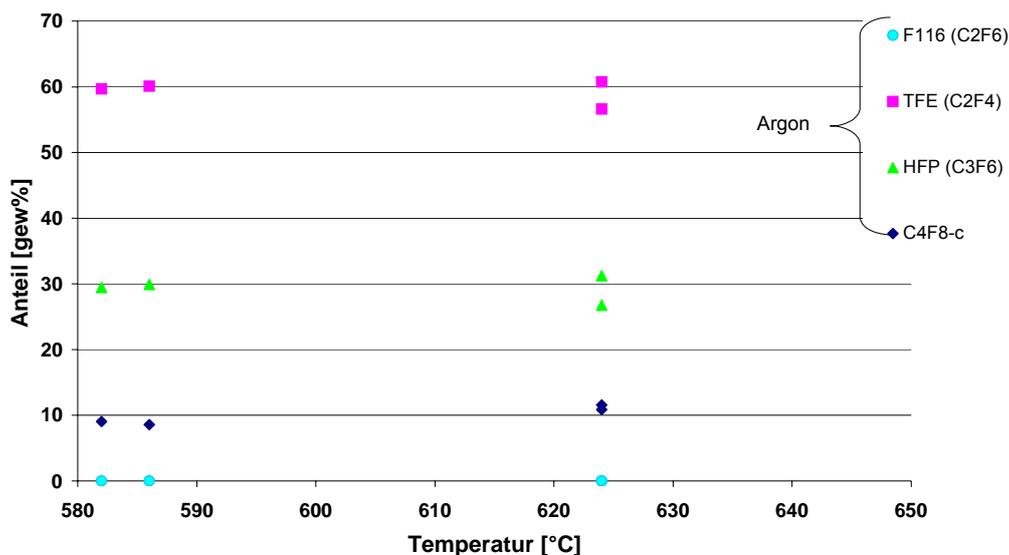


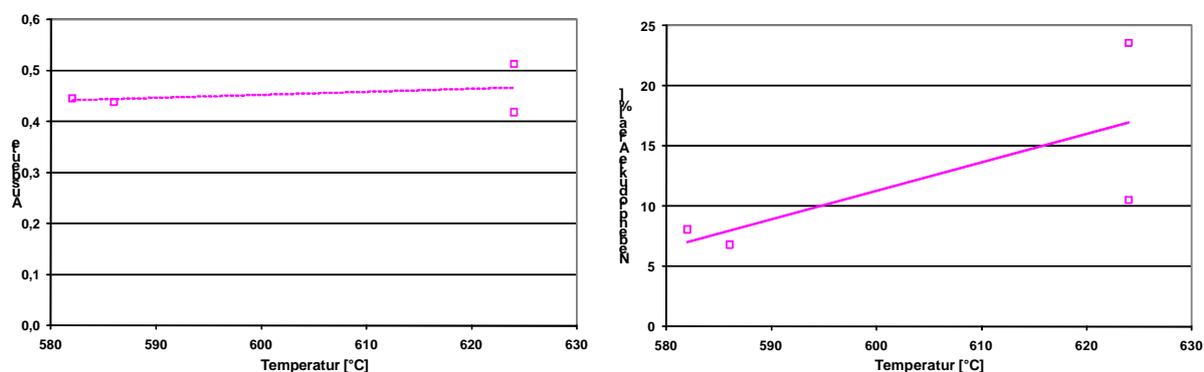
Abbildung 51 Produktverteilung der Telomerpyrolyse im Rührbett unter Argon

Die im Rührbettreaktor erhaltene Produktverteilung in Argon aus Abbildung 51 von 60 Gew% TFE, 30 Gew% HFP und 10 Gew% OFCB entspricht den Ergebnissen der Versuche mit TFR1105 und dem

Compound TF4215 in der Umgebung von 600°C. Der konfektionierte Telomerstaub kann also wie „normales“ PTFE depolymerisiert werden. Der Versuch mit Telomerstaub zeigt, dass die Zersetzung von PTFE auch bei 585°C abläuft, ohne die Produktzusammensetzung zu ändern. Die wiederholte Messung bei 623°C zeigt die Reproduzierbarkeit im Rahmen der Standardabweichung von 5%.

Aus der Abbildung 52 geht hervor, dass die Ausbeute an Wertprodukt mit 40 – 50% teilweise um die Hälfte unter der in den Versuchen mit reinem PTFE und Compound maximal erzielten Ausbeute von ca. 80% liegt. Die Ausbeute an Wertprodukt steigt leicht mit steigender Temperatur.

Es wurden bis 10 Gew% CF<sub>2</sub> äquivalent über KOH als KF in der Quenschleife gebunden und bis zu 20 Gew% Feststoffrückstände in der Quenschleife ausgewogen. Der Feststoff ist zumeist unzersetzter Telomerstaub, welcher aufgrund seiner Feinheit die Reaktionszone zu schnell verlassen konnte. Das rechte Diagramm in Abbildung 52 zeigt eine signifikante Zunahme der Molanteile der im GC detektierbaren unerwünschten Nebenprodukte.



**Abbildung 52** Links: Temperaturabhängigkeit der Ausbeute; rechts: Temperaturabhängigkeit der Molanteile der Nebenprodukte

Gasförmige Nebenprodukte nehmen mit zunehmender Temperatur bis auf 20 Gew% bei 625°C zu.

Bei höheren Temperaturen wird mehr von dem erneut freigesetzten Telomerstaub zersetzt, allerdings entstehen ungefähr im gleichen Maße unerwünschte gasförmige Nebenprodukte.

Die Pyrolyse sollte demnach bei möglichst niedrigen Temperaturen und mit gut verpresstem Staub durchgeführt werden.

## 14.4 Depolymerisation von Tetrafluorethylen-Hexafluorpropen-Copolymer (FEP6322)

In den Versuchen mit FEP konnte die Massenbilanz zu 90% geschlossen werden. FEP wurde bis zu 100% umgesetzt. Die in Abbildung 53 dargestellte Temperaturabhängigkeit der Produktgaszusammensetzung zeigt den normalen Verlauf, dass mit steigender Temperatur der HFP Anteil zunimmt. Ab 600°C steigt der HFP Anteil mit knapp 40 Gew% ungefähr auf das Niveau von TFE. In den reinen PTFE Pyrolysen wurden unabhängig von der Atmosphäre HFP Anteile von maximal 30 Gew% erzielt. 40 Gew% HFP im Produkt konnten nur in den Compoundversuchen erzielt werden, allerdings bei Temperaturen oberhalb von 650°C. F116 konnte in der FEP Pyrolyse nicht quantitativ nachgewiesen werden.

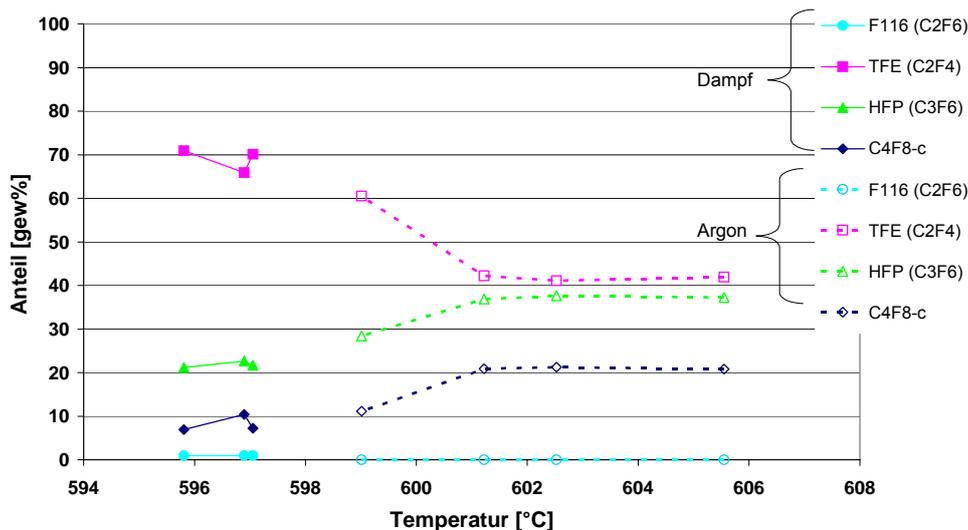


Abbildung 53 Verteilung der Anteile im Produktgas bei der FEP Pyrolyse in Abhängigkeit von der Temperatur

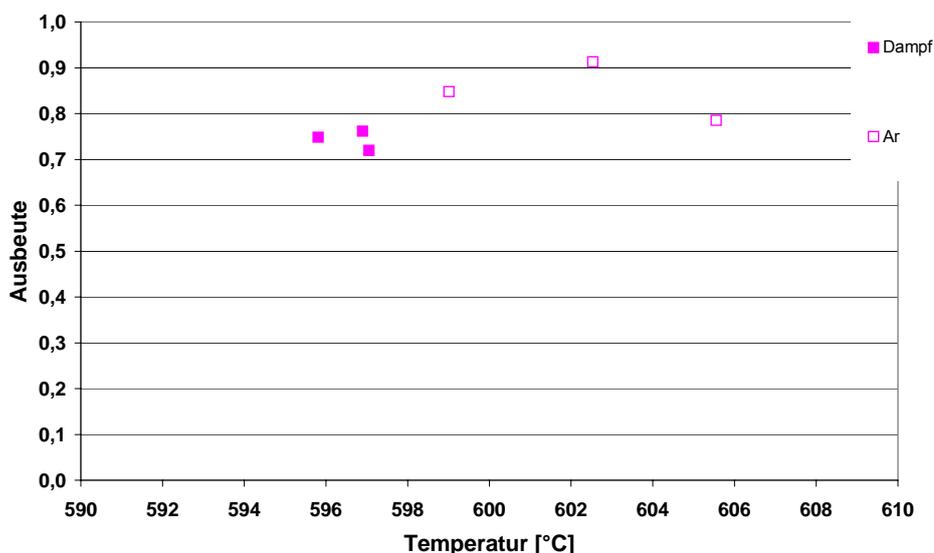


Abbildung 54 Temperaturabhängigkeit der Ausbeute der FEP Depolymerisation

Es konnten Ausbeuten (Abbildung 54) an Wertprodukt von gut 90% bei 603°C erzielt werden, was für die Rührbettpyrolyse im Vergleich zu den reinen PTFE Versuchen ein guter Wert ist. Da der Unterschied zwischen Dampf- und Argon- Versuch mit 10°C sehr klein ist, ist davon auszugehen, dass die niedrigeren Ausbeuten von ca. 75% unter Dampf gegenüber den 90% unter Argon hauptsächlich an der Atmosphäre liegen.

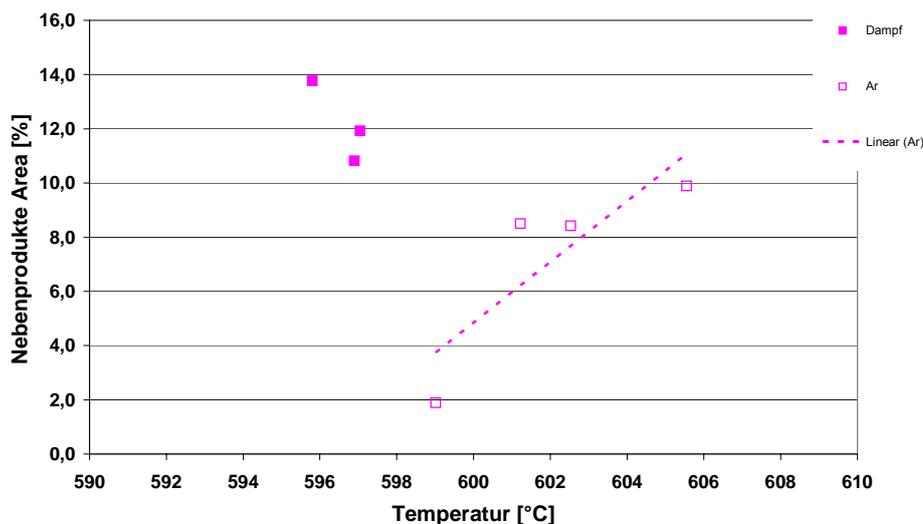


Abbildung 55 Anteile der Nebenprodukte am Produktgas

Analog zu den Ausbeuten liegen die Anteile der Nebenprodukte in Abbildung 55 unter Argon niedriger als unter Dampf. Unter Dampf tritt eine C1 Komponente auf, die den größten Anteil der 7 nachweisbaren Nebenprodukte stellt. Unter Argon sind es 6 Nebenprodukte, die fast alle eine Kettenlänge von C4 und mehr aufweisen.

Die Massenbilanzen konnten zu 90% geschlossen werden.

## 14.5 Depolymerisation von Tetrafluorethylen-Perfluorpropyl-Vinyl-Ether (PFA6515)

Der Einfluss der Atmosphäre auf die Zersetzung von PFA im Rührbett in Abbildung 56 ist im Temperaturbereich unter 620°C bezüglich HFP und TFE signifikant. Der TFE Anteil im Dampf liegt hier um bis zur 10% höher als unter Argon, der HFP Anteil um 10 Gew% niedriger. Während bei 650°C der TFE Anteil nahezu gleich ist, bleibt der Unterschied beim HFP bestehen und die OFCB Konzentration ist im Argon gegenüber Dampf um 10 Gew% niedriger. TFE zeigt in Argon keine Temperaturabhängigkeit; dahingegen sinkt die Konzentration im Dampf. Die HFP Konzentration steigt in beiden Fällen mit der Temperatur, ebenso wie die OFCB Konzentration sinkt. Mit 47 Gew% HFP bei 650°C in Argon wird erneut ein sehr hoher Anteil an HFP im Rührbett synthetisiert.

In beiden Atmosphären gibt es einen Anteil an F116 mit maximal 3,2 Gew%, welcher unter Dampf höher ist und mit der Temperatur leicht ansteigt.

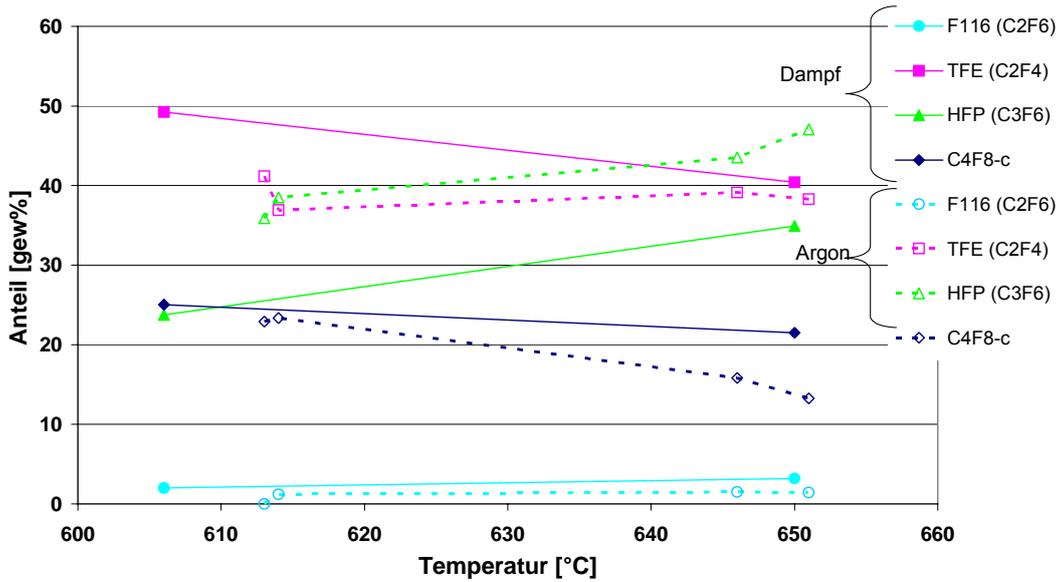


Abbildung 56 Temperaturabhängigkeit der Ausbeute der PFA Depolymerisation

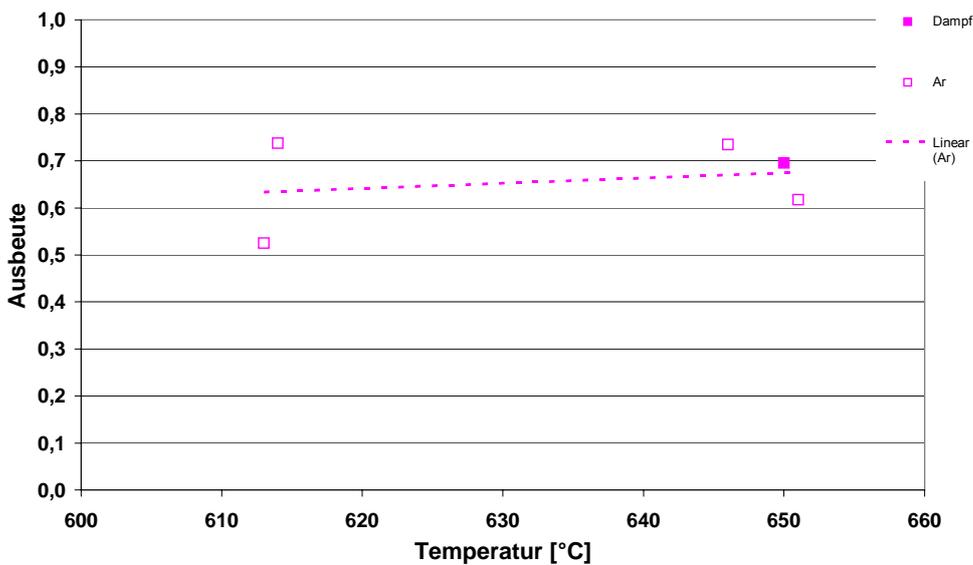


Abbildung 57 Anteile der Nebenprodukte am Produktgas

Die Ausbeute an Wertprodukt liegt nach Abbildung 57 bei durchschnittlich 65 Gew%. Maximal wurden 74 Gew% erreicht. Die Ergebnisse sind mit den reinen perfluorierten Verbindungen vergleichbar. Ein Einfluss der Sauerstoffatome scheint nicht signifikant zu sein.

In Abbildung 58 wird die Abhängigkeit der Anteile der Nebenprodukte von der Temperatur unter Dampf gezeigt. Während sich der Anteil zwischen 606°C und 650°C unter Dampf mit gut 14 area% nicht ändert, steigt der Anteil der Nebenprodukte unter Argon von 7 auf knapp 10 area% Nebenprodukte an.



Iso-Butene weist den größten Flächenanteil unter den Nebenprodukten auf. Das OFCB hat ungefähr den 2,3 fachen Flächenanteil vom OFIB.

## 14.6 Depolymerisation von teilfluorierten Copolymeren mit niedrigem CH<sub>2</sub> Anteil (THV815)

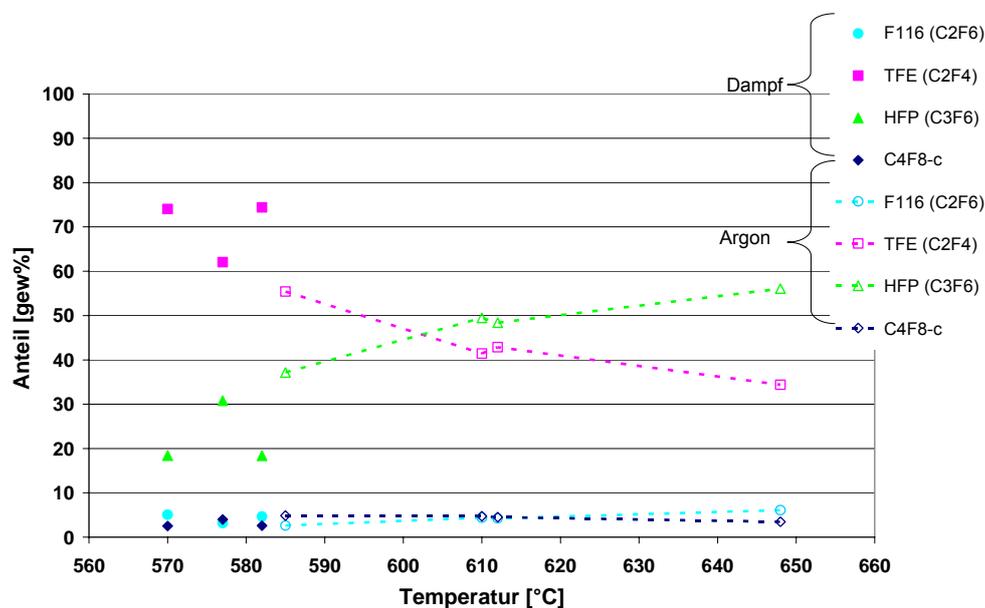


Abbildung 59 Produktverteilung der THV Depolymerisation im Rührbett

Da die Thermosstabilität von THV mit einer Obergrenze der Dauerbelastung von 130°C wesentlich niedriger ist als die der perfluorierten Polymere (>200°C), wurde die Untersuchung der Depolymerisation zunächst bei niedrigeren Temperaturen untersucht. Diese Untersuchung unter Dampf zeigt eine typische Produktverteilung mit gut 70 Gew% TFE und 20 – 30 Gew% HFP in Abbildung 59. Es wurde gegenüber den anderen Rührbettversuchen ein sehr niedriges Niveau mit <5 Gew% an OFCB festgestellt. Dazu ergab sich ein mit 5 Gew% hoher Anteil an F116 bei dazu im Vergleich mit anderen Pyrolysen niedrigen Temperaturen von 570 – 585 °C. Die OFCB und F116 Konzentrationen sind auch unter Argon und im Temperaturbereich bis 650°C stabil.

Unter Argon ist der HFP Anteil deutlich erhöht auf Kosten des TFE Anteils. Ab 610°C ist die HFP Konzentration höher als die von TFE. Der HFP Anteil steigt bis 648°C auf 56 Gew% wohingegen TFE bis auf 34 Gew% fällt.

In Abbildung 60 ist die Ausbeute gegen die Temperatur aufgetragen. Unter Dampf konnten maximal 25 % Ausbeute erzielt werden, unter Argon 33 %. Diese niedrigen Werte überraschen umso mehr, als die Pyrolysetemperaturen sehr niedrig gewählt wurden, was eigentlich die TFE und HFP Ausbeute begünstigt. In der Quenschleife wurden 9,3 Gew% CF<sub>2</sub> Äquivalente als KF gebunden, 9,5 Gew% des Eduktes wurden als Ablagerungen an den verschiedenen Stellen nachgewiesen.

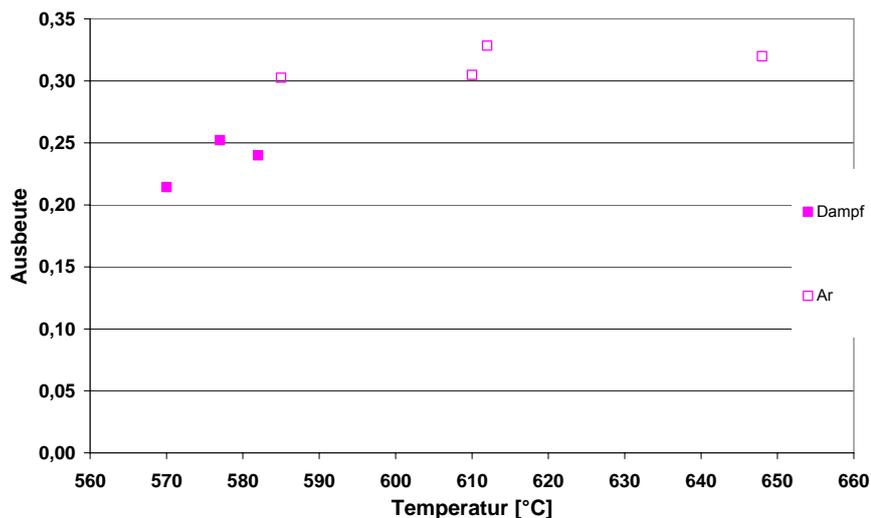


Abbildung 60 Ausbeute an Wertprodukt aus der Pyrolyse von THV

Die in Abbildung 61 dargestellten Anteile an Nebenprodukten der THV Pyrolyse machen z.B. bei Dampf und 577°C mehr als 50% der im GC gemessenen Flächen aus. Insgesamt weist die Dampf Kampagne die breiteste Streuung mit einem Anteil von 20 – 53 area% Nebenprodukten in einem engen Temperaturintervall von 577°C auf 582°C auf. Unter Argon steigt der Anteil, wie aus den vorhergehenden Versuchen bekannt, mit der Temperatur von knapp 30 area% auf knapp 40 area% im Intervall bis 648°C. Auf der rechten Seite in Abbildung 61 ist der GC-Scan zum Dampfversuch bei 577°C abgebildet. Neben den auf der Säule getrennten einzelnen Nebenprodukten treten ab 7 min Retentionszeit auch Verbindungen auf, die nicht mehr durch die Säule getrennt werden können.

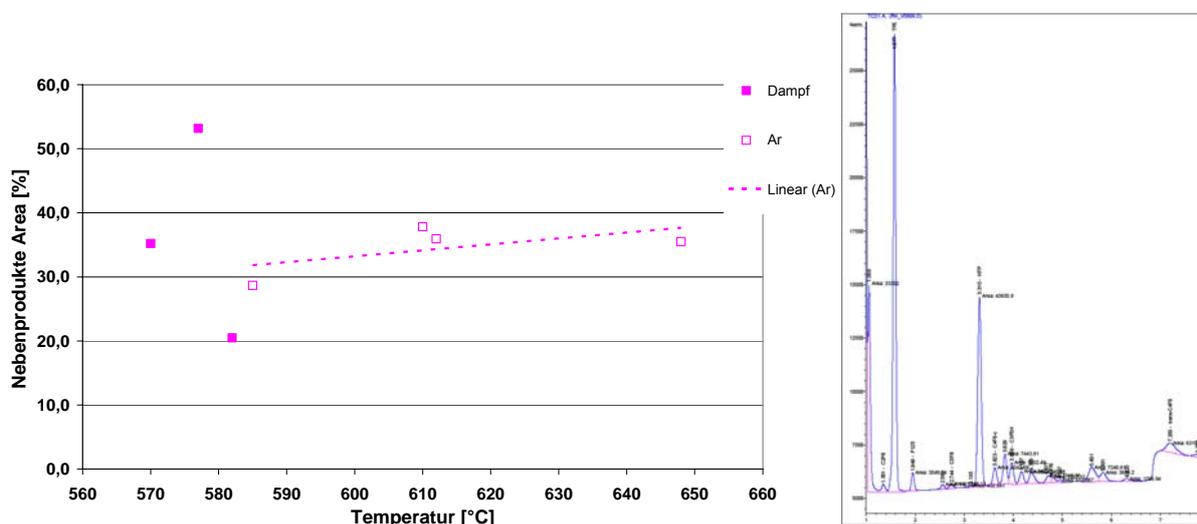


Abbildung 61 Anteile der Nebenprodukte in Area% der GC Scans; rechts: GC Scan zu Versuch Dampf bei 577°C

Bei dieser Menge an nicht zuzuordnenden Nebenprodukten können die Massenbilanzen nicht mehr geschlossen werden (47% Schließung). Deshalb wurde an der laufenden Anlage passend zu einem In-line-GC eine Gasprobe genommen und an die Dyneon GmbH zur Analyse gegeben. Die Dyneon GmbH hat die Proben nach den Analysemethoden 150 und 151 analysiert. Die Übereinstimmung bei den Verbindungen großer Peaks ist gut, max. 10% Abweichung. Bei den kleineren Peaks wie beim F116 kann die Abweichung einen Faktor 2 betragen. Die Methode, über die Bestimmung der

Flächenverhältnisse eine Abschätzung für den Anteil an Nebenprodukten zu bekommen, hat sich auch bei einem hohen Anteil an Nebenprodukten bestätigt. Der Unterschied beider Summenflächen betrug 2,5%.

In Tabelle 8 sind die identifizierten Nebenprodukte aufgelistet. Unter den 16 Nebenprodukten konnte erneut das OFIB nachgewiesen werden. Der Anteil ist aber nicht so dominant wie in der PFA Kampagne.

Tabelle 8 Verbindungen aus dem Versuch bei 650°C unter Argon identifiziert von der Fa. Dyneon GmbH

Verbindung	Area%
F23	0,051
F116	0,110
VF2	0,083
C2F3H	0,073
F125	0,035
C3F8	0,170
C4F6	0,047
C3F5H	0,370
iC4F10	0,220
nC4F10	0,100
tr-/cis-/n-C4F8	0,250
iC4F8	0,220
C3F7H	0,059
C5F8c	0,038

## 14.7 Depolymerisation von teilfluorierten Copolymeren mit hohem CH<sub>2</sub> Anteil (ET6235A)

Die im ETFE Rührbettversuch nachgewiesenen Komponenten im GC umfassen ~10% der in den Reaktor geförderten Menge an Organik. Die Ausbeuten an Monomeren sind entsprechend niedriger ausgefallen. Es wurden von den in den Reaktor geförderten 486 g ETFE als Feststoffablagerungen im Siphon und der Quenschleife 280 g (= 58 Gew%) wieder gefunden. In der Gasphase hinter der Quenschleife konnten 16 Gew% des perfluorierten Anteils des Eduktstroms nachgewiesen werden. 2 Gew% CF<sub>2</sub> Äquivalente wurden in der Quenschleife als KF gebunden. Die Schließung der Massenbilanz war bis zu 64% möglich. Da diese niedrigen Ausbeuten schon bei niedrigen Temperaturen entstanden, wurde auf weitere Versuche bei erhöhten Temperaturen verzichtet.

Als Hauptkomponente mit 70 Gew% Anteil in der Produktverteilung aus Abbildung 62 konnte TFE sowohl unter Dampf als auch unter Argon nachgewiesen werden, gefolgt von F116 mit bis zu knapp 30 Gew%. HFP wurde nahezu nicht hergestellt. Der OFCB Anteil ist mit knapp 10 Gew% gering. Komplexere Moleküle (HFP und OFCB) sind im Vergleich zu den anderen untersuchten Komponenten stark unterrepräsentiert.

Aus Abbildung 63 ist erkenntlich, dass die Ausbeute sowohl unter Dampf als auch unter Argon bei unter 10 Gew% liegt. Durch den hohen Anteil vieler unterschiedlicher Komponenten im Produktgas und der niedrigen Konzentration der Wertprodukte ist die Streuung der Messwerte hoch.

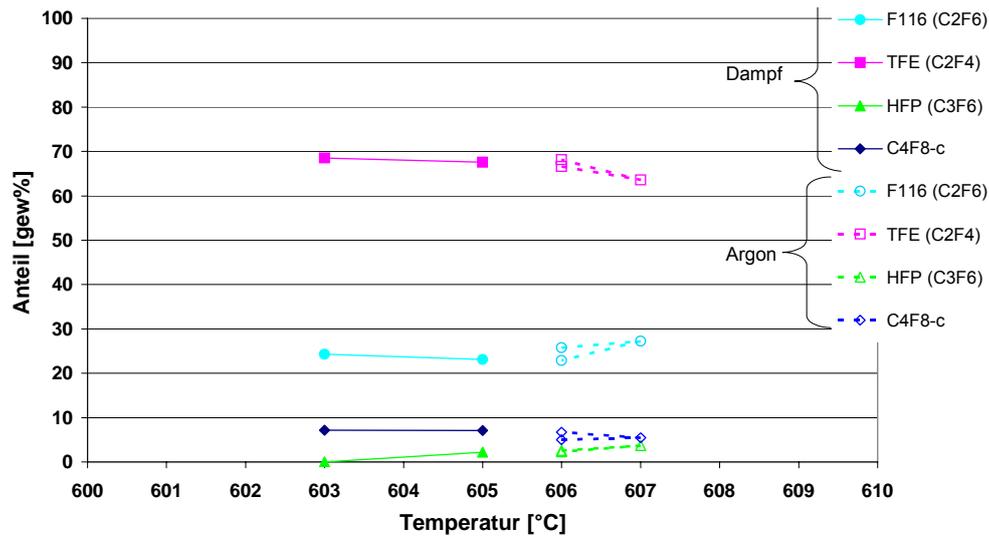


Abbildung 62 Produktverteilung der ETFE Pyrolyse im Rührbett

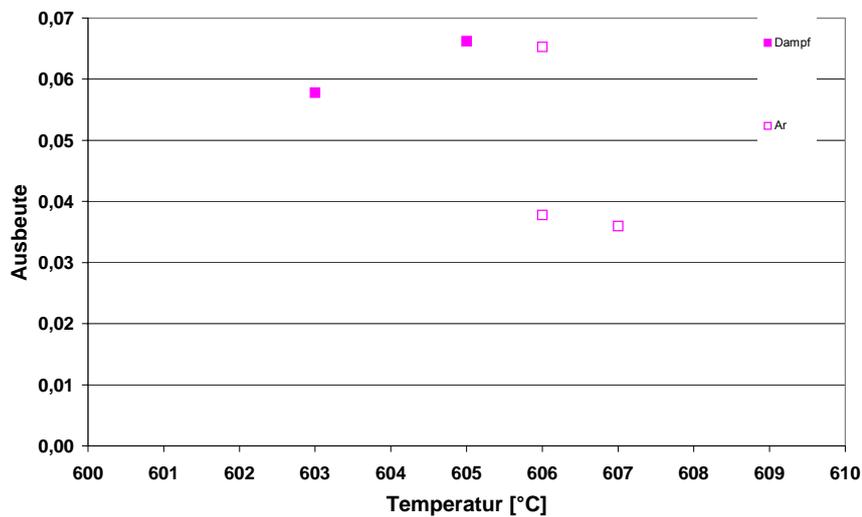


Abbildung 63 Ausbeute an Wertprodukten bezogen auf den TFE Anteil im Polymer ( $\text{CF}_2$  – Bilanz) aus dem ETFE Rührbettversuch

Der Anteil der Nebenprodukte in Abbildung 64 liegt bei ca. 75 area% unter Dampf und um die 65 area% unter Argon. Wesentliche Unterschiede in der Zusammensetzung konnten nicht beobachtet werden. In beiden Kampagnen wurden in der GC-Anordnung mindestens 25 Substanzen nachgewiesen.

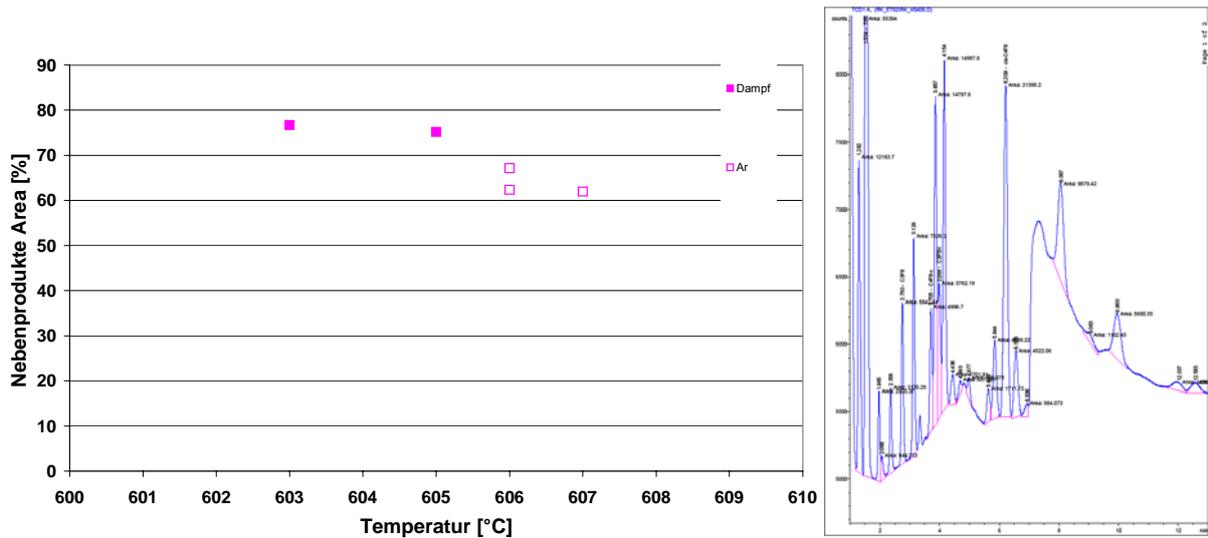


Abbildung 64 Anteile der Nebenprodukte in Area% der GC-Scans; rechts: GC-Scan zu Versuch Dampf bei 577°C

## 14.8 Pyrolyse PPVE-2 (perfluorierter Ether)

Ein Beispiel für die im GC detektierten Komponenten während der Pyrolyse von PPVE-2 im Rührbett gibt Abbildung 65. Die Analysen wurden zwischen 560°C und 600°C unter Argon durchgeführt.

Es werden zwei Hauptkomponenten nachgewiesen, ein C1 Molekül und HFP. TFE wird kaum gewonnen, andere eindeutig zuzuordnende Komponenten können fast nicht nachgewiesen werden. Hinter dem im linken Bild der Abbildung 65 zu sehende Hügel verbergen sich C3+ Moleküle, die von der Säule nicht getrennt werden können. Diese Moleküle können sowohl unvollständig zersetzte Bruchstücke des PPVE-2 sein als auch Rekombinationen. In diesem ersten GC des Versuches ist das Hauptprodukt HFP. Da eine unvollständige Zersetzung des PPVE-2 nicht ausgeschlossen werden kann, wurde die Temperatur folgend um 10°C erhöht. Dadurch stieg der Anteil des C1 Nebenproduktes im GC dramatisch an. Daraufhin wurde die Temperatur auf 560°C reduziert, da die vor Ort installierte Analyseeinrichtung toxische Substanzen, wie z.B. Fluorphosgen von anderen C1 Körpern nicht unterscheiden kann.

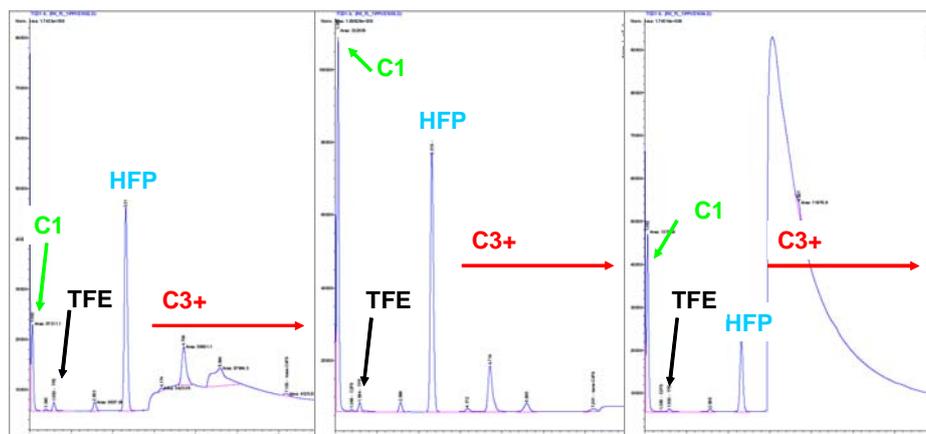


Abbildung 65 GC-Scan der Pyrolyseprodukte von PPVE-2 unter Argon: Links 580°C, Mitte 590°C, Rechts 560°C

Die Reduzierung der Temperatur auf 560°C hat wiederum dazu geführt, dass der Anteil nicht zersetzter oder rekombinierter Moleküle mit einer Kettenlänge von C3+ drastisch zunehmen (rechts).

Die Massenbilanz konnte bis zu 20% geschlossen werden. Die Produktgaszusammensetzung wird in Abbildung 66 wiedergegeben. Das mit Abstand einzige Produkt, welches aus PPVE-2 gewonnen werden konnte, ist HFP. Ein geringer Anteil TFE kann ebenfalls nachgewiesen werden.

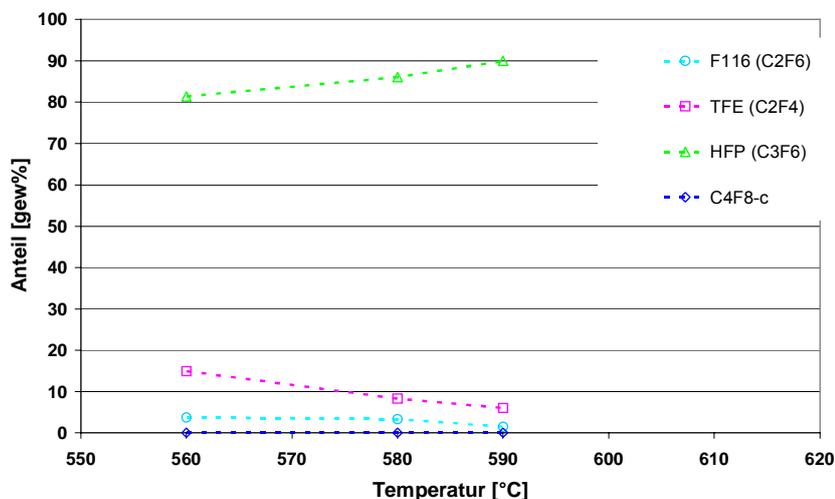


Abbildung 66 Temperaturabhängigkeit der Produktzusammensetzung während der Pyrolyse von PPVE-2.

Die Ausbeute an Wertprodukt aus der Pyrolyse von HFE konnte mit steigender Temperatur bis auf 20% gesteigert werden, wie aus Abbildung 67 hervorgeht.

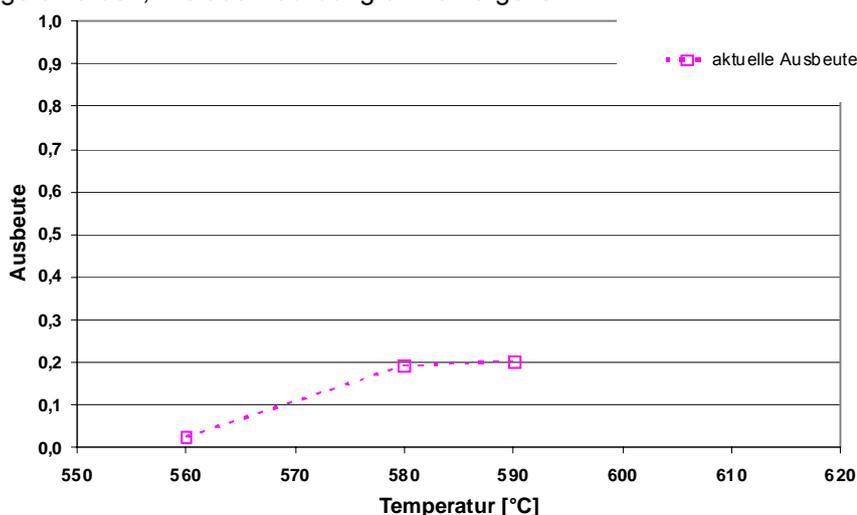


Abbildung 67 Temperaturabhängigkeit der Ausbeute an Wertprodukten aus der Zersetzung von PPVE

## 14.9 Pyrolyse von HFE 7100 (teilfluorierter Ether)

Da die Pyrolyse des flüssigen PPVE-2 nur zu unzureichenden Ausbeuten geführt hat, wurde die Temperatur der Pyrolyse von HFE auf das Temperaturintervall von 608°C bis 650°C erhöht, um eine vollständigere Zersetzung der C3+ Fraktionen zu erreichen.

Die Temperaturerhöhung war nicht erfolgreich, wie aus den GC-Scans des Pyrolyseversuches in Abbildung 68 ersichtlich ist.

Die Hauptprodukte in den Versuchen sind  $C_2F_6$  (F116) und  $C_3F_8$  sowie C1 Moleküle und C3+ Moleküle (Retentionszeiten größer als 4 min), die von der Säule nicht aufzutrennen sind. Die Zusammensetzung an Komponenten ist unter Dampf und Argon nahezu gleich. Unter Dampf ist der

Anteil der C1 Verbindungen höher und der Anteil des C3+ Verbindungen niedriger, was auf eine vollständigere Pyrolyse durch die höhere Wärmekapazität oder einem chemischen Effekt des Wassers zurückzuführen ist. Eine signifikante Reduzierung der C3+ Fraktion durch Temperaturerhöhung konnte nicht erzielt werden. Unter Argon tritt noch eine Verbindungsklasse zwischen 2,5 und 4 min auf, die ebenfalls nicht von der Säule zu trennen ist. Die Massenbilanzen konnten zu knapp 11% geschlossen werden.

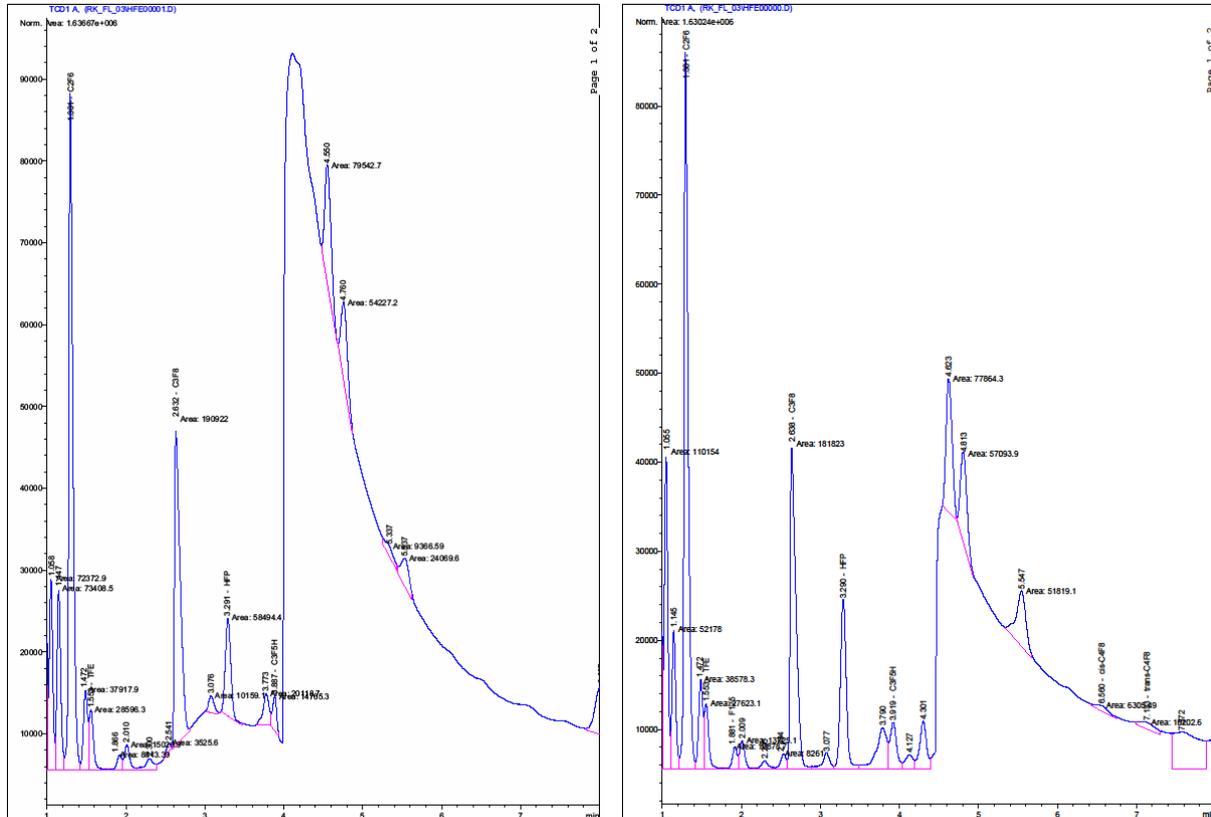


Abbildung 68 GC-Scan der Pyrolyseprodukte von HFE bei 650°C im Rührbett: links unter Argon, rechts unter Dampf

Aus der Temperaturabhängigkeit der Produktgaszusammensetzung in Abbildung 69 können zwei grundsätzliche Tendenzen abgelesen werden. Zum einen sinkt die F116 Konzentration mit der Temperatur, zum anderen ist dieser aus den Versuchsreihen mit den Feststoffen bekannte Effekt nicht so stark, dass es zu einer relevanten Erhöhung der TFE und HFP Konzentration reicht. Dies gilt sowohl für Argon als auch für Dampf Atmosphären.

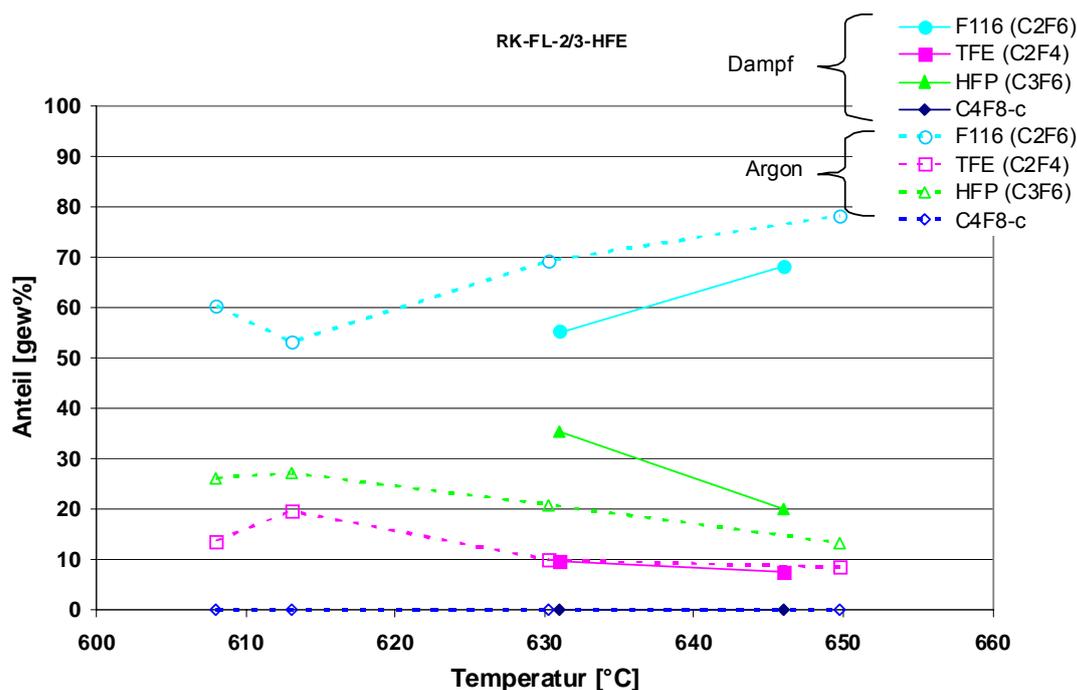


Abbildung 69 Temperaturabhängigkeit der Zusammensetzung des Produktgases der Pyrolyse von HFE unter Dampf und Argon im Rührbett

Die Ausbeute (Abbildung 70) steigt mit der Temperatur leicht an. Mehr als 20% Ausbeute konnten nicht erreicht werden, weder unter Dampf, noch unter Argon.

Die hohen  $\text{CH}_2$  und Sauerstoffanteile des HFE Moleküls ( $\text{O}/\text{CF}_2$  und  $\text{CH}_2/\text{CF}_2$  jeweils  $\frac{1}{4}$ ) sind ein Grund für die geringe Ausbeute bei der Pyrolyse im Vergleich zum PPVE-2.

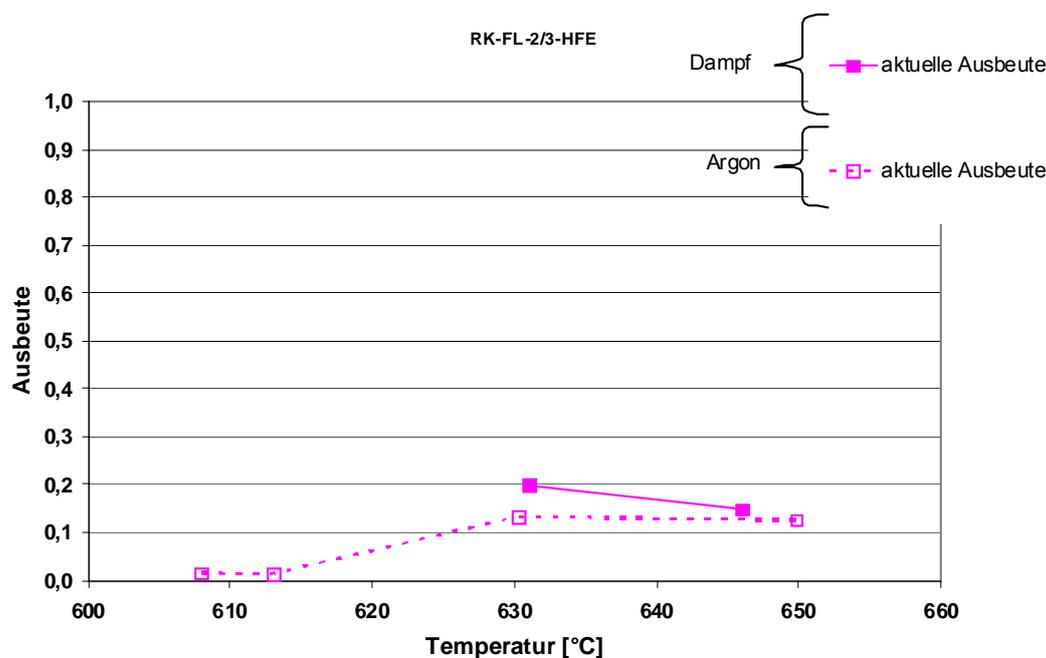


Abbildung 70 Temperaturabhängigkeit der Ausbeute an Wertprodukten aus der Zersetzung von HFE

## 15 Diskussion und Bewertung der Pyrolyse im Wirbelschichtreaktor

### 15.1 Einfluss der Reaktivität des Edukt-Fluorpolymers auf die Produktgaszusammensetzung

Abbildung 71 zeigt im direkten Vergleich die Produktzusammensetzungen der untersuchten Polymere.

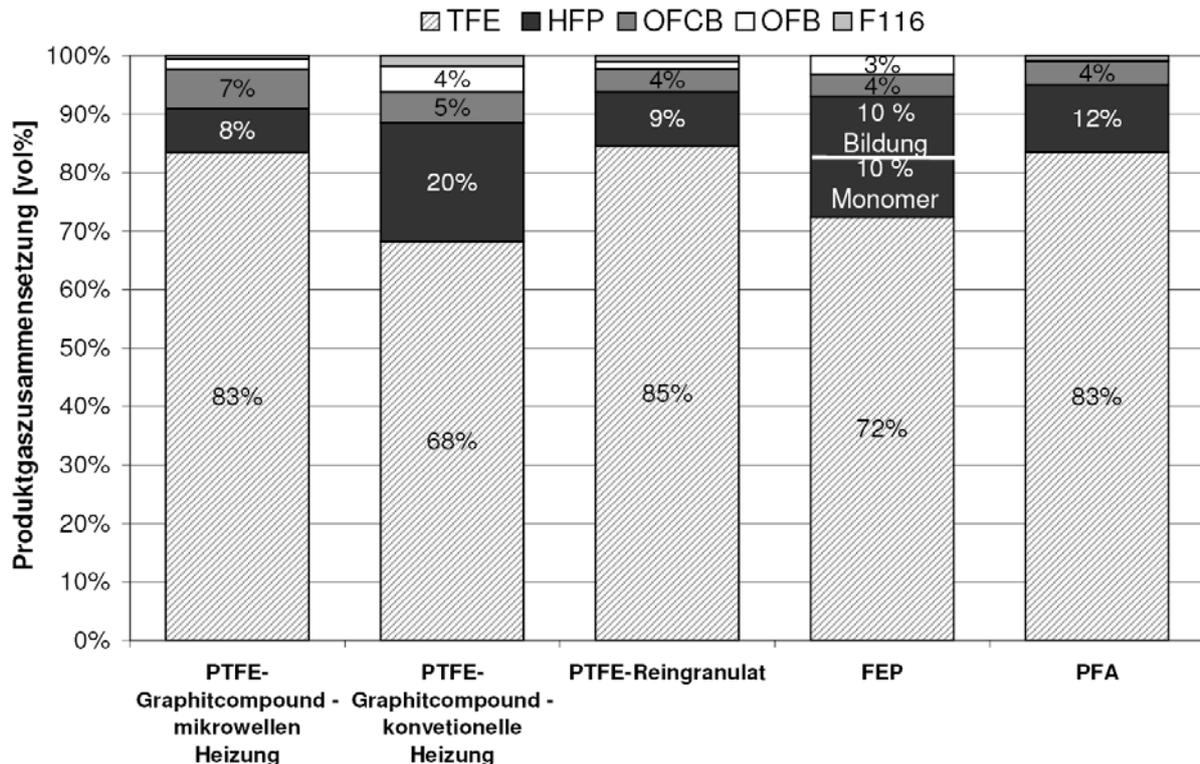


Abbildung 71 Produktgaszusammensetzung der untersuchten Polymere

Der TFE Anteil liegt beim PTFE mit Mikrowellenheizung, dem PTFE Reingranulat und beim PFA bei über 80 Vol%. Er liegt bei FEP Pyrolyse und bei konventionell geheiztem PTFE bei ca. 70 Vol%. Das HFP wird bei allen Polymeren außer bei konventioneller Heizung zu ca. 10 Vol% durch Primär-, Sekundär und Tertiärreaktionen gebildet. Bei FEP kommen noch 10 Gew% HFP direkt als Copolymer aus dem Edukt hinzu. Das OFB ist über die HFP Konzentration gekoppelt.

Mit dem jeweiligen Umsatz ergibt sich folgende Monomerrückgewinnungsquote. In Abbildung 72 sind der jeweilige Gesamtumsatz und die Monomerausbeuten dargestellt. So kann das TFE bei allen Polymeren zu über min. 66 Gew% zurück gewonnen werden. Insgesamt ergibt sich eine reproduzierbare Rückgewinnungsquote der Wertstoffe von 76-93 Gew%.

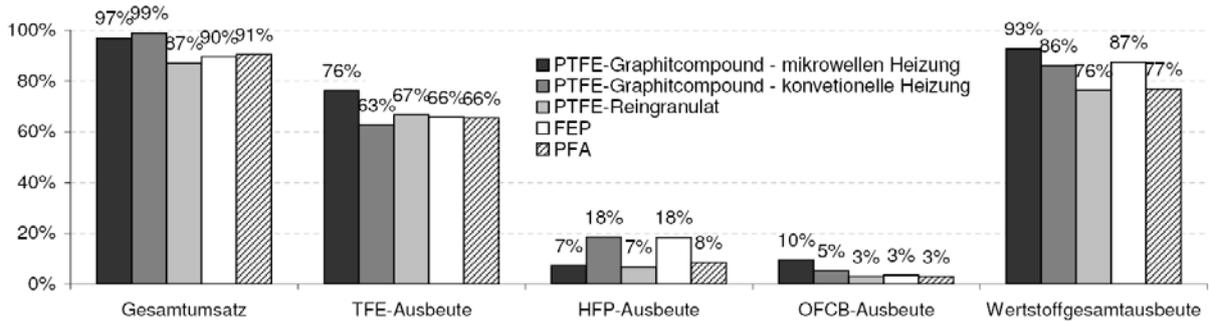


Abbildung 72 Vergleich der untersuchten Polymere hinsichtlich Umsatz und Ausbeuten

## 15.2 Einfluss der Heizmethode auf die Depolymerisation

Die Heizmethode hat keinen nachweisbaren Einfluss auf die Produktpalette. Bei beiden Heizarten treten die zu erwartenden Zersetzungsprodukte auf. Abbildung 73 zeigt den direkten Vergleich der Mikrowellen- und konventionellen Heizung.

Die HFP Konzentration ist bei konventioneller Heizung um den Faktor 4 höher. Die OFB Konzentration ist mit dem HFP gekoppelt, ebenso wie das OFCB mit TFE gekoppelt ist. Die erhöhte HFP und OFB Konzentration kann mit der TFE Nachpyrolyse im Fluidisiergasstrom erklärt werden. So kommt es zur nachträglichen Erzeugung von DFC.

Die TFE Nachpyrolyse tritt bei der konventionellen Heizung aufgrund des Wärmetransports in die Wirbelschicht auf. Im konventionellen System erfolgt der Wärmeintrag in die Wirbelschicht nicht direkt über die SiC-Partikel wie bei der Mikrowellenheizung, sondern über Wärmestrahlung, durch die außer Argon alle Bestandteile der Wirbelschicht gleichmäßig geheizt werden. Argon ist diatherm, weshalb es nicht mitgeheizt wird.

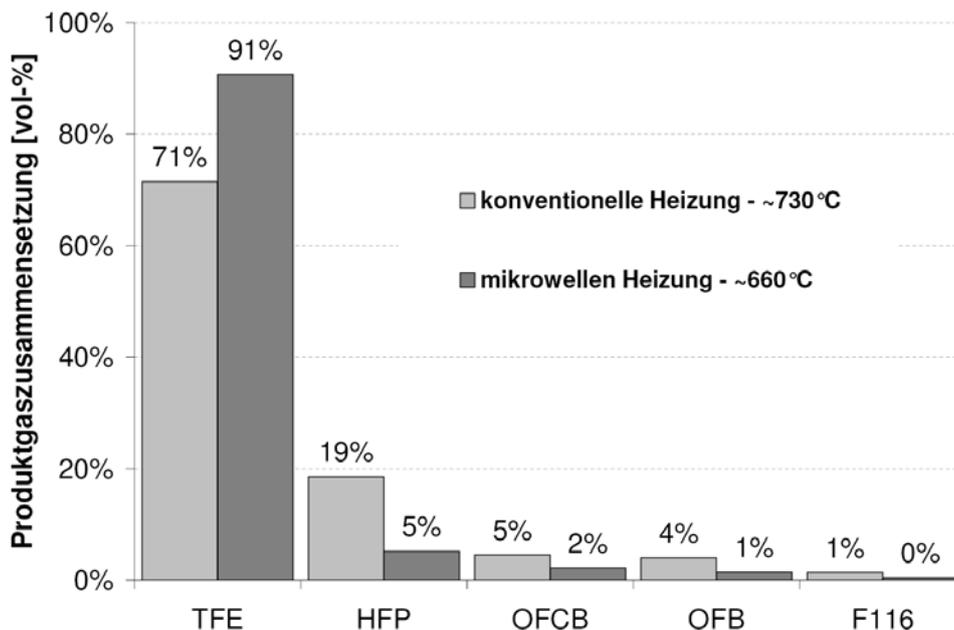


Abbildung 73 Vergleich der konventionellen Heizung mit Mikrowellenheizung anhand der Produktgaskonzentrationen

Im konventionellen System kann das Fluidisiergas die eingebrachte Wärme nicht durch Wärmestrahlung abgeben, wie dies bei Mikrowellenheizung mit einem strahlungsdurchlässigen Quarzglasrohr geschieht, sondern die Energie des Fluidisiergases bleibt in der Wirbelschicht erhalten.

Daher ist die Temperatur des Fluidisiergases bei konventioneller Heizung höher als in der Mikrowellenanwendung

Weil in der Gasphase ein Käfig-Effekt (zwei DFC reagieren sofort am Ort Ihrer Entstehung), wie er in der Polymerschmelze vorkommt, nicht auftreten kann, verringert sich die Wahrscheinlichkeit der direkten Rekombination und es kommt zur vermehrten Bildung freier DFC. Die freien DFC reagieren mit TFE zum HFP, welches mit dem DFC das OFB bildet. Die auftretende TFE Nachpyrolyse kann durch die um den Faktor 2-3 höheren OFB- und HFP Konzentrationen im konventionellen Experiment belegt werden.

Bei der Mikrowellenheizung werden die SiC-Partikel selektiv geheizt. Die Produktgase werden von der Mikrowellenstrahlung nicht nachgeheizt. Weiterhin können sie über das Quarzglasrohr über Wärmestrahlung weiter Energie verlieren.

Aufgrund der vorliegenden Ergebnisse können generelle Aussagen über den Einfluss der Heizmethode geschlossen werden.

Unabhängig von der Art des Energieeintrags sind:

- Reaktionskinetik
- Primärreaktionen bei der Partikelzersetzung
- Zersetzungsprodukte

Abhängig vom Energieeintrag sind:

- Sekundärreaktion
- Refluidisierung bei Zusammenbruch der Wirbelschicht
- Aufheizrate

Einen deutlichen Unterschied gibt es bei den Sekundärreaktionen, die durch den erhöhten Energieeintrag im konventionellen Betrieb zunehmen. Weiterhin ist eine Refluidisierung beim Zusammenbruch der Wirbelschicht, welche bei einer Akkumulation von PTFE auftritt, nur im Mikrowellenbetrieb möglich. Bei einem Zusammenbruch können die SiC-Partikel durch Erhöhung der Mikrowellenleistung stark erhitzt werden, was zu einer Zersetzung des PTFE an deren Oberfläche und zu einer Befreiung des SiC Partikels führt. Entgegen der vereinzelt in der Literatur vertretenden Auffassung [7] konnte ein so genannter Mikrowelleneffekt auf die Zersetzungsgeschwindigkeit bzw. auf die Kinetik nicht beobachtet werden. Nach Ludlow und Palafox [8], welche den Stand der Technik der Mikrowellengestützten Pyrolyse von Kunststoffabfällen beschreiben, existiert ein solcher „nicht thermischer“ Effekt nicht und die Vorteile der Mikrowellenheizung gegenüber der konventionellen Heizung ergibt sich aus den thermischen Effekten, der hohen Energiedichte und der selektiven Heizmöglichkeit über die dielektrischen Eigenschaften des Einsatzmaterials.

## 15.3 Einfluss der Plasmanachbehandlung

Abbildung 2 zeigt die Produktzusammensetzung und -massenströme in Abhängigkeit der Stoffmengen bezogenen Energiedichte im System PTFE Graphitcompound für eine Plasmanachbehandlung.

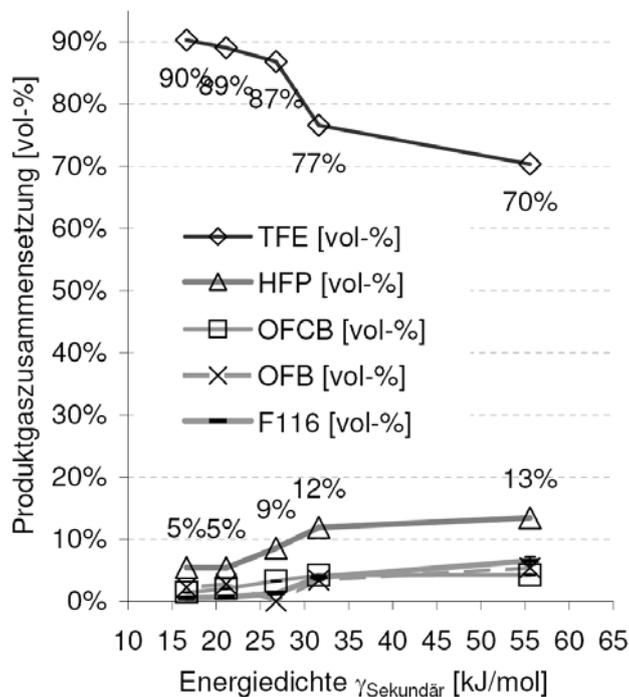


Abbildung 74 Produktzusammensetzung in Abhängigkeit der Stoffstrom bezogenen Energiedichte

In Analogie zu Morosoff et. al. [9] wird zunächst eine auf die Stoffmenge bezogene Energiedichte  $\gamma$  definiert:

$$\gamma_{\text{Sekundär}} = \frac{P_{MW, \text{Sekundär}}}{\dot{n}_{\text{Dampf}} + \dot{n}_{\text{TFE}} + \dot{n}_{\text{Argon}}}$$

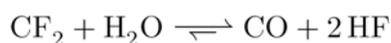
Mit steigender Leistungsdichte sinkt der Anteil an TFE deutlich, HFP hingegen nimmt ebenso wie das OFB und das F116 zu. Im Bereich von 10 bis 25 kJ/mol ist die Abnahme der TFE Konzentration gering. Über 25 kJ/mol nimmt die Abnahme stark zu. OFB und OFCB verlaufen dazu gegenläufig. Der Anstieg der F116 Konzentration mit der Energiedichte lässt auf eine vermehrte Flourumlagerung aus Alkenen mit HF-Bildung und Alkanbildung mit Hilfe von Wasserdampfradikalen schließen. Die damit gekoppelten weiteren Nebenprodukte wie Graphit, CO und CO<sub>2</sub> konnten nicht nachgewiesen werden, allerdings ist aufgrund der geringen Quantität ein eindeutiger Nachweis nur schwer möglich. Durch die Kopplung von HFP mit OFB steigt auch das OFB.

Lunkwitz et al. [15] untersuchten die erneute Einwirkung energiereicher Strahlung auf gasförmige Perfluoralkane und konnten sowohl einen Abbau zu niedermolekularen Verbindungen, als auch einen Aufbau, eine Repolymerisation feststellen. Eine Repolymerisation im Plasma ist auch nach [9-14] möglich.

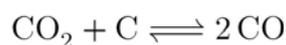
Bei den durchgeführten Experimenten konnten keine direkten Hinweise für eine Plasma-Repolymerisation gefunden werden. Die Untersuchung des festen Rückstandes in der Quenschleife liefern nur schwache Nachweise für ein tertiäres Kohlenstoffatom, welches auch aus durch Plasma modifizierten Verbindungen stammen könnte.

Nach Yasuda et al. [12] kann TFE in Plasmen leicht zersetzt werden, was die niedrigen TFE Ausbeuten bei hohen Energiedichten erklären kann. Weiterhin stellten sie eine vermehrte Fluorabspaltung im Plasma fest.

Das Plasma führt zu einer Aktivierung des TFE und zu dessen Spaltung in zwei DFC, da die Doppelbindung der TFE Moleküle aufgrund der Elektronennegativität der Fluoratome die schwächste Bindung in den organischen Verbindungen der Produktgase ist. Die entstehenden DFC befinden sich, im Gegensatz zu Primärreaktionen bei der Pyrolyse nicht mehr in der Polymerschmelze, in der sie vom Wasserdampf abgeschirmt sind, sondern im Gasstrom, wodurch Reaktionen mit TFE, HFP und Wasserdampf auftreten. Bei der Reaktion mit Wasser entsteht CO und das quantitativ bestimmbare HF. Umgerechnet in TFE Äquivalente wurden mit 5 Gew% in erhöhtem Maße TFE gegenüber Versuchen ohne Plasma zersetzt. Dies kann für die DFC Bildung gewertet werden.



Das Kohlenmonoxid steht selbst über die Boudouard-Reaktion mit Kohlendioxid im Gleichgewicht



Die Spaltung von TFE führt auch zu einer Erhöhung der OFB Konzentration. Somit ist die TFE Konzentration antiproportional zur Plasmenintensität.

Eine Nachpyrolyse des HFP findet nicht bzw. nur erschwert statt, da nach Borisov [16] die Dissoziationsenergie der Doppelbindung beim TFE am geringsten ist. Mit stärkerer Plasmenintensität sollte jedoch auch die HFP Nachpyrolyse zunehmen.

Durch diese Prozesse im Plasma sinkt die Ausbeute an Wertprodukten. Allerdings konnte eine Erhöhung des Umsatzes trotz der Nachpyrolyse bei der Plasmanachbehandlung beobachtet werden. Der Grund hierfür ist die postulierte weitere Zersetzung von PTFE Staubpartikel mit einem hohen Kohlenstoffanteil, die aus der Wirbelschicht ausgetragen werden und bei der Durchquerung der Plasmazone durch das Plasma überhitzt und weiter depolymerisiert werden. Dass es sich bei den ausgetragenen Partikeln um unzersetzten PTFE Rückstand handelt, konnte durch FTIR und MS Messungen gezeigt werden. Die beiden Prozesse der TFE Spaltung und Partikelnachpyrolyse überlagern sich und stellen somit ein Optimierungsproblem dar. Die Wirtschaftlichkeit einer Plasmazone wird nur dann erreicht, wenn der Zugewinn an Umsatz die rückläufige Ausbeute mit den Betriebskosten des Plasmabrenners überflügelt

## 15.4 Pyrolyseverhalten in der Wirbelschicht

Das Pyrolyseverhalten in der Wirbelschicht in Abhängigkeit von der MW-Leistung kann anhand der Ergebnisse des PTFE Reingranulates in Kapitel 5.3.1 beschrieben werden.

Hierzu wird erneut auf die Stoffmenge bezogene Energiedichte  $\gamma$  zurückgegriffen:

$$\gamma_{\text{Primär}} = \frac{P_{\text{MW, Primär}}}{\dot{n}_{\text{Dampf}} + \dot{n}_{\text{TFE+}} + \dot{n}_{\text{Argon}}}$$

Abbildung 75 zeigt die Abhängigkeit der Produktgaszusammensetzung (durchgezogene Linien) und – massenströme (gestrichelte Linien) von  $\gamma_{\text{Primär}}$ . Unterhalb 60 KJ/mol ist die TFE Ausbeute am höchsten, die von HFP am geringsten. Der gesamte Produktgasmassenstrom ist im Bereich bis 70 kJ/mol in der Größenordnung des Eduktmassenstroms von 2,8 g/min, was einen vollständigen Umsatz bedeutet. Mit steigender Energiedichte erhöht sich der HFP Anteil, was auf die Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit der HFP Bildung zurückzuführen ist und in die Primärbildungsmechanismen eingreift.

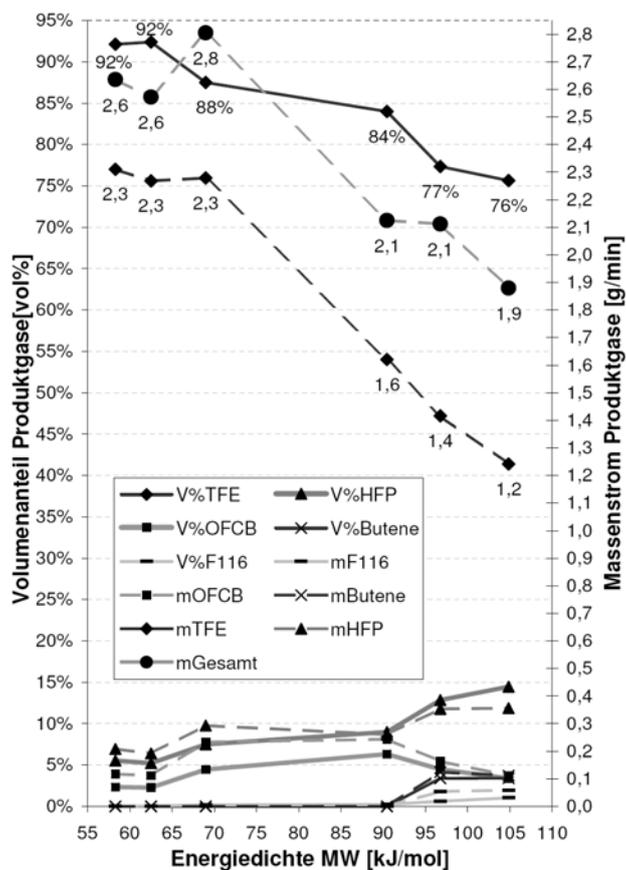


Abbildung 75 Produktgaszusammensetzung und -massenstrom in Abhängigkeit der stofflichen Energiedichte

Mit stärkerer Energieerhöhung auf ca. 90 kJ/mol bricht der Massenstrom der Produktgase im gesamten, insbesondere der TFE Massenstrom, als auch die TFE Ausbeute zusammen und verringert sich linear mit steigender Energiedichte. Im Gegenzug erhöht sich die HFP Ausbeute von 10 auf 15 mol% und der HFP Massenstrom deutlich. Die sinkende OFCB Ausbeute kann durch die TFE Konzentrationerniedrigung erklärt werden. Im Gegenzug treten ab 100 kJ/mol erstmals Cis/Tr-OFB auf, welche mit steigender Energiedichte in Ausbeute und Massenstrom zunehmen. Auch F116 tritt erst ab diesen Energiedichten auf.

Der enorme Abfall des Produktgasmassenstroms und der daraus resultierenden geringeren Ausbeute an gasförmigen Komponenten von 70 Gew% kann ebenfalls mit der Nachpyrolyse des TFE und der Reaktion mit Wasser unter Bildung von HF erklärt werden. Über die Änderung des pH-Wertes und der damit zusammenhängenden Menge umgesetzten HF kann die total pyrolysierte TFE Menge auf 10 Gew% zugeordnet werden, welche im Vergleich zu anderen Messungen mindestens doppelt so hoch ausfällt. So wird die eingetragene Energie bis zu einer Energiedichte von 70 kJ/mol für die Depolymerisation benötigt, darüber hinaus wird das Produktgas weiter aufgeheizt und die Doppelbindung des TFE gespalten. Es entstehen zwei DFC Moleküle. Trifft das DFC auf ein weiteres TFE, reagiert dies zu HFP, was die hohen HFP Ausbeuten erklärt. Das HFP könnte jedoch auch verstärkt durch Primärbildungsreaktionen im bzw. am Partikel gebildet werden. Dies kann allerdings durch die hohen Cis/Tr- Ausbeuten widerlegt werden, da im Partikel diese hohen Konzentrationen aufgrund der geringen Partikeldurchmesser nicht erzeugt werden können. Die hohen OFB-Konzentrationen resultieren aus der Folgereaktion des HFP mit den nachträglich erzeugten DFC-

Molekülen, denn durch die hohe HFP Konzentration erhöht sich die Reaktionswahrscheinlichkeit zu den Perfluorbutenen.

Für eine genaue Angabe von Energiedichten, die zu einer Nachpyrolyse in der Wirbelschicht und der Verschiebung des Produktspektrums führen, sind weitere Grundlagenarbeiten nötig, die die Einflüsse auf die TFE Spaltung genauer klären können.

## 15.5 Eigenfluidisierung

Mit den Ergebnissen der Untersuchung des Anlagendurchsatzes kann ein Effekt beschrieben werden, der im Folgenden als Eigenfluidisierung bezeichnet wird.

Bei geringen Anlagendurchsätzen von 2,5 g/min beträgt der Anteil der Produktgase ca. 5-10 Vol%. Mit zunehmendem Eduktmassenstrom steigt der Partialdruck der erzeugten Produktgase, der Anteil am Volumenstrom nimmt zu. Bei 7,5 g/min, nahe dem maximalen Anlagendurchsatz, beträgt der Anteil am Gesamtvolumenstrom ca. 35 Vol%. Bei diesen Anlagendurchsätzen konnte auf ein Fluidisiergas verzichtet werden, da das entstehende Produktgas die SiC- und PTFE Partikel selbst fluidisieren kann. Diese Beobachtung ist für ein Upscale zum Technikumsmaßstab und für den kommerziellen Betrieb interessant, da so ein Abtrennen von Fluidisiergasen aus dem Produktgas entfällt.

## 15.6 Fluidisiergas

Der Einfluss des Fluidisiergases auf die Produktzusammensetzung ist in verschiedenen Arbeiten dargelegt aber nicht genauer untersucht worden. Das Fluidisiergas führt in jedem Fall zu einer Konzentrationserniedrigung der Produktgase. Ein weiterer Effekt wird der Dampffluidisierung zugesprochen. In der Literatur wird von einer stabilisierenden Wirkung auf das TFE gesprochen bzw. von katalytischen Effekten der Fluidisiergase. Merkel [17] spricht in diesem Zusammenhang von

- katalytischen ( $O_2, H_2O, NO$ )
- inhibierenden ( $CCl_4, Cl_2$ )
- und indifferenten ( $N_2, C_6H_5-CF_3, C_2F_6$ )

Effekten.

Wird das Fluidisiergas vom Standpunkt des Depolymerisationsmechanismus betrachtet, ergeben sich mehrere Wirkungen, die vom Fluidisiergas ausgehen können. Denkbar sind 3 Einflüsse, die im Folgenden aufgezeigt werden, welche entweder energie-, konzentrations- oder diffusionslimitierend wirken:

- Hinderung des TFE am Übergang in den Biradikalzustand
- Diffusionssperre für das Difluorcarben
- Temperaturerniedrigung der Produktgase

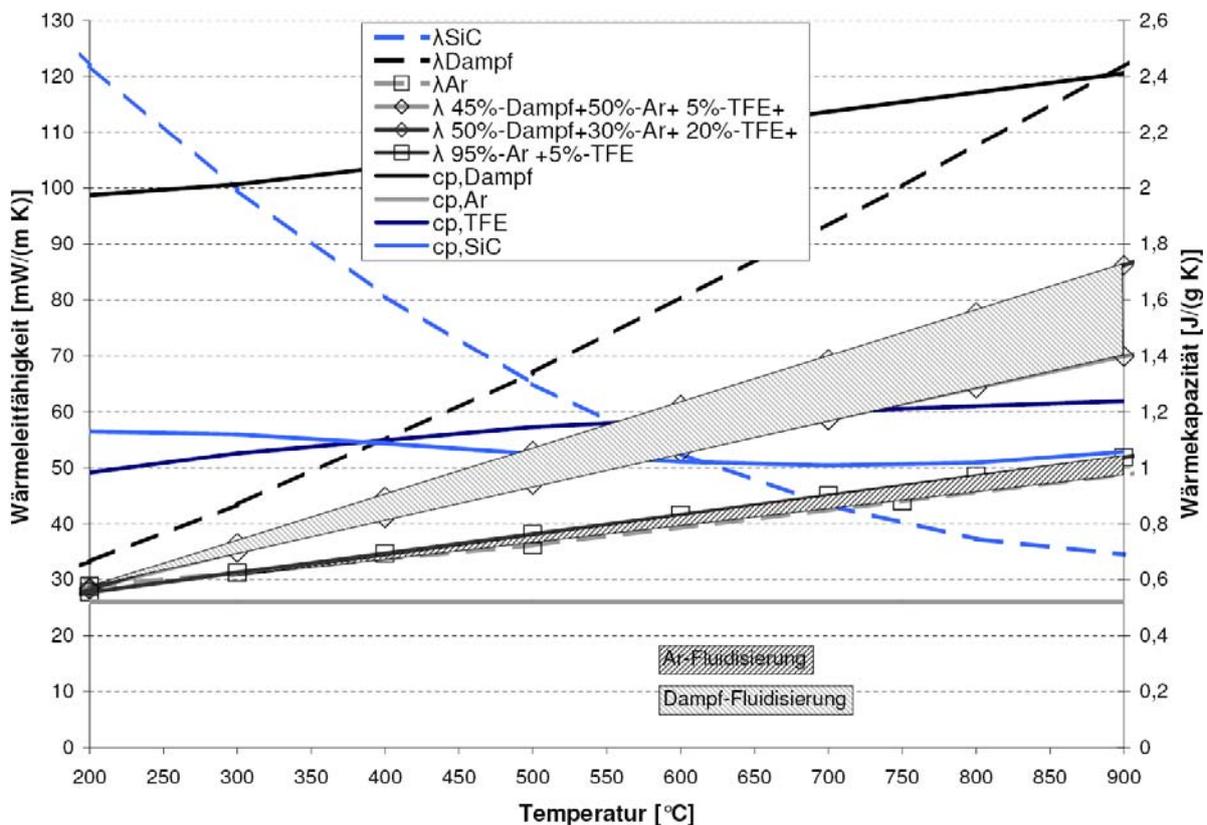
Die für eine Reaktion von TFE und DFC nötigen Übergänge des TFE in einen aktivierten Zustand könnte durch Wasserdampf verhindert werden. Dazu müsste sich das Gas selektiv an der Oberfläche eines TFE Moleküls anlagern. Sollte es zu einer Hinderung der Bildung des Biradikals kommen, müsste sie zufällig auf alle Moleküle verteilt, also auch bei HFP auftreten. Alle perfluorierten Moleküle mit Doppelbindungen können in der Radikalzustand übergehen. Im Rahmen des Vorprojektes [1] konnte nur eine TFE Stabilisierung beobachtet werden.

Eine Diffusionssperre für das Difluorcarben durch ein  $\text{H}_2\text{O}$  Molekül aus seinem „Käfig“ in die Peripherie zur Weiterreaktion mit TFE ist denkbar, allerdings müsste es im Moment des Molekülstoßes von Dampf und DFC zur sofortigen Reaktion zum HF und CO kommen.

## 15.7 Temperaturniedrigung der Produktgase durch das Fluidisiergas

Für einen Vergleich der Fluidisiergase im Hinblick auf einen energetischen Effekt ist zunächst ein Vergleich der Wärmeleitfähigkeit und Wärmekapazität nötig.

Abbildung 76 zeigt die Wärmeleitfähigkeit und die Wärmekapazität der im Reaktor vorkommenden Gase sowie des Wirbelgutes SiC. Während sich die Wärmekapazität anteilig ergibt, muss die Wärmeleitfähigkeit des Gasgemisches berechnet werden. Schattiert sind die in den Versuchen verwendeten Fluidisiergasmischungen.



**Abbildung 76** Wärmekapazität und Wärmeleitfähigkeit von Wasser, Argon, TFE und Siliziumcarbid sowie der in den Versuchen verwendeten Fluidisiergaszusammensetzung in Abhängigkeit der Temperatur

Während die Wärmeleitfähigkeit des Argons nur sehr gering mit der Temperatur ansteigt, steigt die Wärmeleitfähigkeit des Wasserdampfes deutlich stärker und ist im Arbeitsbereich von 600-750  $^{\circ}\text{C}$  um den Faktor 2 höher. Die Wärmekapazität von Argon bleibt über den gesamten Bereich konstant. Im Gegensatz zum Wasserdampf, welcher mit steigender Temperatur deutlich zunimmt. Dies bedeutet, dass der Wasserdampf mit steigender Temperatur deutlich besser in der Lage ist, die Energie der Umgebung aufzunehmen.

Abbildung 77 zeigt die Arbeitsbereiche des Reaktors in Abhängigkeit von der Wärmeleitfähigkeit des Gases mit zusätzlicher Abhängigkeit vom Produktgasanteil im Gasstrom.

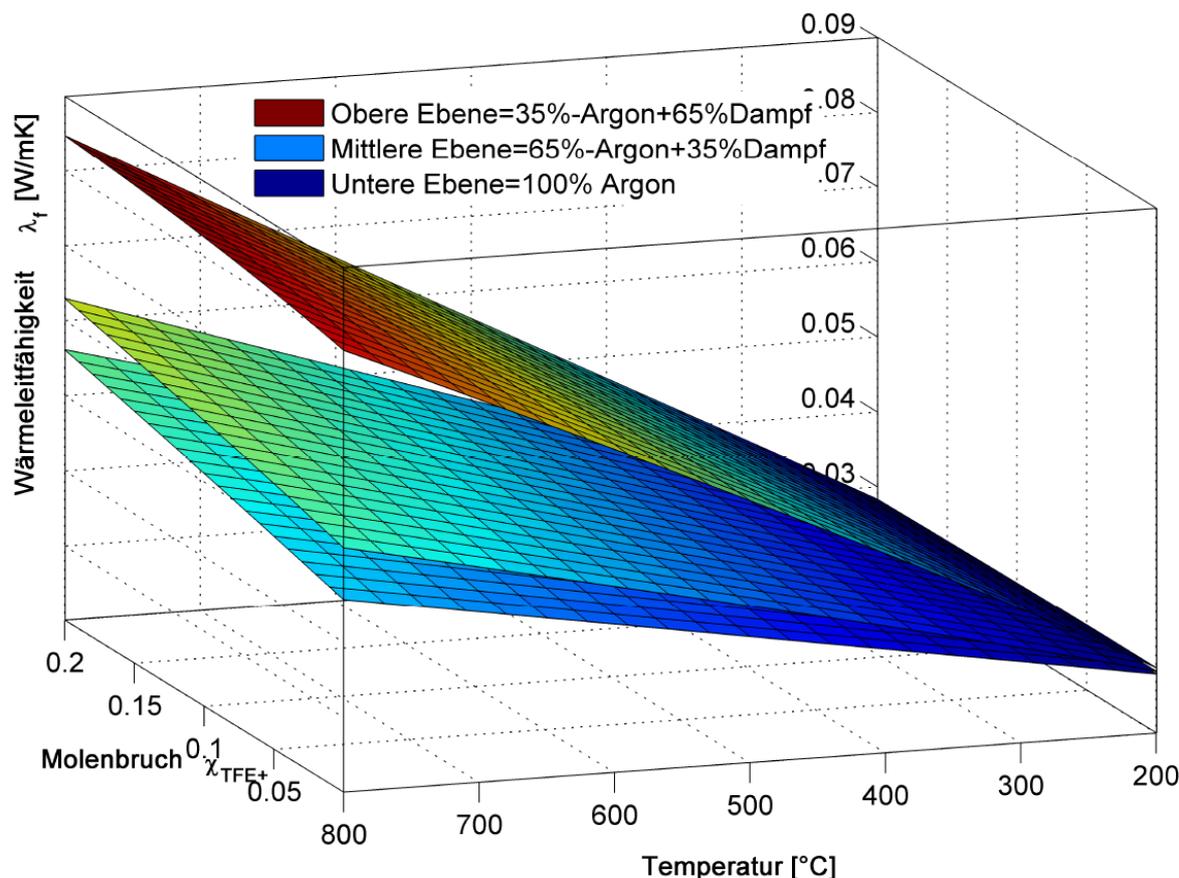


Abbildung 77 Wärmeleitfähigkeit des Gases in Abhängigkeit der Zusammensetzung und Gastemperatur

Das Fluidisiergas strömt mit einer Temperatur von 250-350°C in die Wirbelschicht. Die Zersetzung der Partikel läuft ab einer Temperatur von mehr als 600°C ab. Durch die geringen Reynolds-Zahlen von 3-6 ergibt sich ein sehr geringer Wärmeübergangskoeffizient von ungefähr 20-30 W/(m<sup>2</sup> K). Der mittlere Partikeldurchmesser der SiC-Partikel liegt bei ca. 0,5 mm, wodurch die durch Konvektion übertragene Wärme mehr partikelkonvektiv als gaskonvektiv erfolgt. Dies bedeutet, dass der Wärmeübergang vom SiC-Partikel auf das Gas schlecht ist. Die unregelmäßige Form der Partikel führt zu einer weiteren Verringerung des Wärmetransports auf das Fluidisiergas um ca. 20%. Die Produktgase werden bei Eintritt in den „kalten“ Fluidisiergasstrom gequenscht und verdünnt. Eine Konzentrationserniedrigung tritt unabhängig vom Fluidisiergas auf und ist hauptsächlich vom Stoffstrom abhängig. Im Gegensatz hierzu der Wärmetransport und die Wärmekapazität: Wasserdampf hat eine doppelt so hohe Wärmekapazität wie Argon. Durch die steigende Wärmekapazität mit der Temperatur ist der Dampf darüber hinaus selbst stabilisierend. Ein zweiter Effekt liegt in der Wärmeleitfähigkeit, denn die doppelt so hohe Wärmeleitfähigkeit des Dampfes sorgt für eine doppelt so schnelle Abkühlung des Produktgases, wodurch Folgereaktionen schneller unterbunden werden.

Die Annahme einer niedrigeren Fluidisiergastemperatur im Vergleich mit der SiC Partikeltemperatur kann auch durch die Ergebnisse von Faucher [18] gestützt werden. Die im Rahmen dieses Projektes angepasste Simulation von Faucher führt zu Temperaturdifferenzen von 40-60 °C. Im Gegenzug führt die hohe Wärmeleitfähigkeit des Gases möglicherweise zu einer besseren Aufheizung durch die SiC-Partikel.

Dieser Effekt kann nach Kunii und Levenspiel [19] auf geringe Interaktionen der SiC-Partikel mit sich bildenden und wachsenden Fluidisiergasblasen im aufsteigenden Reaktor erklärt werden. Mit steigendem Blasendurchmesser verringert sich die Kontaktzeit der SiC-Partikel mit den in der Blase befindlichen Gasen.

Die in der Gasphase beginnende Sekundärreaktion von TFE zu OFCB wird durch eine Temperaturabsenkung verlangsamt. Die HFP Konzentrationen verhalten sich unter Dampf- und Argonfluidisierung gleich, da die HFP Bildung bei den untersuchten Partialdrücken fast ausschließlich während der Partikelzersetzung stattfindet. Des Weiteren führt eine Erzeugung von Difluorcarben in einer Wasserdampfatosphäre zur Bildung von HF und CO.

So wird der TFE Anteil erwartungsgemäß stabilisiert, der OFCB Anteil bleibt gering. HFP bleibt konstant, was die Annahme unterstützt, dass die HFP Bildung ausschließlich durch Primärreaktionen erfolgt.

Einen Versuch der Quantifizierung der Temperatureffekte des Fluidisiergases kann mit der Fourier-Zahl unternommen werden:

$$Fo = \frac{\lambda_f \cdot \tau}{\rho_f \cdot c_p \cdot l^2}$$

Die Fourier-Zahl vereint alle wichtigen Einflussfaktoren für die Sekundärreaktion unter Vernachlässigung der TFE Spaltung und Reaktion mit Wasser. Neben der Wärmeleitfähigkeit  $\lambda_f$  und Wärmekapazität  $c_p$ , die Verweilzeit  $\tau$  des Gases im Reaktor.  $l$  ist dabei eine charakteristische Länge, die als Reaktordurchmesser gewählt wurde und nur eine Konstante darstellt. Abbildung 78 zeigt die Produktgasausbeuten am Reaktorausgang gegen die Fourier-Zahl aufgetragen. Mit zunehmender Fourier-Zahl nimmt die TFE Ausbeute ab, die HFP Ausbeute zu.

Ein hoher  $c_p$  Wert sorgt für kleine Fourier-Zahlen und hohe TFE Ausbeuten. Damit scheint ein direkter Zusammenhang zwischen Energieaufnahme des Fluidisiergases und der Produktgaszusammensetzung zu bestehen. Um den Effekt genauer zu beschreiben, muss in weiteren Arbeiten der Wärmetransport (Wärmeleitfähigkeit + -kapazität) vom SiC Partikel auf das PTFE Partikel untereinander und mit dem Fluidisiergas sowie die Interaktion der Produktgase mit dem System genauer untersucht werden.

So führt ein hoher Wärmetransport zwischen den Produktgasen und SiC Partikeln zu einer Aufheizung der Gase. Eine höhere Wärmeleitfähigkeit des Fluidisiergases führt hingegen zu einem schnellen Absinken der Produktgastemperatur. Dies wird in der Fourier-Zahl aber negativ berücksichtigt, da eine hohe Wärmeleitfähigkeit zu niedrigen Fourier-Zahlen führt. Insofern ist die Fourier-Zahl nur eine Möglichkeit zur schnellen Charakterisierung der Reaktionsbedingungen für Folgereaktionen.

Da über die Dichte des Gases, die Reaktortemperatur und über die Verweilzeit die Gasgeschwindigkeit mit in die Fourier-Zahl eingehen, stehen zwei regelbare Prozessparameter zur Optimierung des Prozesses zur Verfügung.

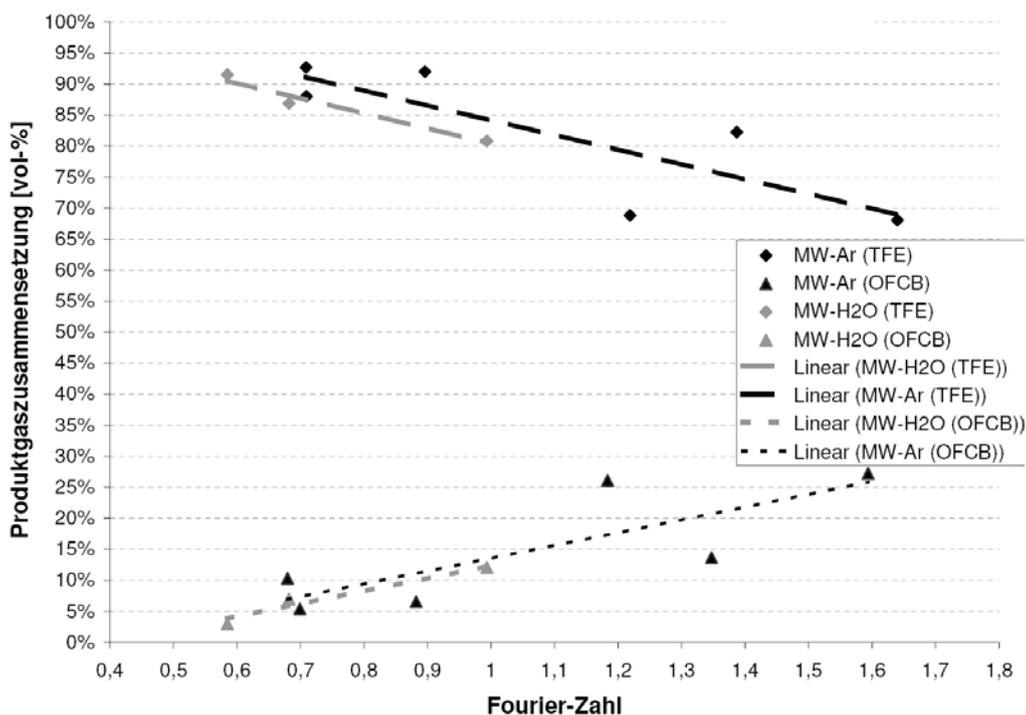


Abbildung 78 Abhängigkeit der Produktgaszusammensetzung von der Fourier-Zahl

## 15.8 Pyrolyse von FEP (Tetrafluorethylen-Hexafluorpropen-Copolymer)

Bei der Zersetzung von FEP konnten die gleichen Zersetzungsprodukte wie bei der PTFE Zersetzung festgestellt werden. Die Abnahme der TFE Konzentration bei gleichzeitiger HFP Konzentrationszunahme mit steigender Primärmikrowellenleistung erfolgt analog der PTFE Pyrolyse.

Der erhöhte HFP Anteil von 20 mol% setzt sich aus dem HFP im Eduktpolymer und den infolge von Primär- und Sekundärreaktion mit TFE gebildeten HFP zusammen. Die Zersetzung von FEP erfolgt in zwei Stufen. Im ersten Schritt entweicht das Copolymer HFP, im zweiten das TFE. Bei der zweiten Zersetzungsstufe handelt es sich um eine Zersetzung von PTFE Restketten. Der HFP Anteil, der bei der PTFE Zersetzung gebildet wird, beträgt bei allen durchgeführten Versuchen mit Mikrowellenheizung ungefähr 10 mol% und kann damit auf die Zersetzung der Restketten übertragen werden, weil der Anteil der linearen Restkette im Vergleich zu den verzweigten Kettenteilen deutlich überwiegt. Die verbleibenden 10 mol% HFP sind in der Größenordnung des HFP Monomeranteils und können so die These stützen, dass dieser Anteil auf die ursprüngliche Zusammensetzung des Polymers aus Monomeren zurückzuführen ist.

Durch die geringere TFE Konzentration verringert sich die OFCB Konzentration beim FEP. Das Auftreten von OFB ist mit der erhöhten HFP Konzentration gekoppelt.

In den Versuchen zur Zersetzung von perfluorierten Copolymeren reicht eine einzelne  $CF_2$  Bilanz nicht mehr aus, da bei diesen durch die Seitenketten nicht mehr der Depolymerisationsmechanismus vom Ende her angreift, sondern ganze Bruchstücke aus der Kette herausbrechen können. Durch die erhöhte HFP Ausbeute bei der Zersetzung des FEP gegenüber der PTFE Depolymerisation ist die Herkunft des HFP interessant. Der größere Anteil an HFP kann nicht durch die Bildung aus TFE und  $CF_2$  erklärt werden. Diese wird in dem Copolymer selbst gesehen. Es muss gegenüber der Reaktionsmechanismen beim PTFE eine weitere Quelle für HFP geben. Mit dem aus der PTFE

Depolymerisation bekannten Gleichgewicht im betrachteten Prozessfenster kann der Anteil des aus  $\text{CF}_2$  gebildeten HFP abgeschätzt werden.

Allgemein ist es interessant, in der Strukturformel komplexerer perfluorierter Moleküle mögliche Bruchstücke zu identifizieren, die in den späteren Pyrolyseprodukten wieder gefunden werden können. Diese Bruchstücke können dann auch wieder über das Edukt und Produkt bilanziert werden. Dadurch können erste Rückschlüsse auf das Abspalten ganzer Bruchstücke gewonnen werden.

## 15.9 Pyrolyse von PFA (Tetrafluoroethylen-Perfluorpropylvinylether-Copolymer)

Bei der Zersetzung von PFA konnten die gleichen Zersetzungsprodukte wie bei der PTFE Zersetzung festgestellt werden. Dies ist insofern ungewöhnlich, als das der im Polymer enthaltene Sauerstoff im Produktgas nicht nachgewiesen werden konnte. Sein Nachweis ist angesichts des geringen Massenanteils im Copolymer mit 7 Gew% und ca. 0,3 Gew% bezogen auf das Gesamtgewicht erschwert. Zenkevich et al. [20] konnte bei der gaschromatographischen Auftrennung der PFA Zersetzungsprodukte nur eine sauerstoffhaltige Verbindung, das Monomer  $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{C}_3\text{F}_7$ , nachweisen. Bei der Untersuchung der Ablagerung am Steigrohr und im Rückstand der Quenschleife konnten Sauerstoffverbindungen durch das FTIR in Form von COF Schwingungen nachgewiesen werden. Der molekular gebundene Sauerstoff verbleibt als festes Pyrolyseprodukt in der Quenschleife, was durch die Ergebnisse im FTIR gezeigt werden kann.

Die Wandablagerungen im Steigrohr stammen wahrscheinlich von sauerstoffhaltigen Perfluorverbindungen, da eine vermehrte Ablagerung bei PTFE und FEP unter identischen Reaktionsbedingungen nicht beobachtet wurde.

Durch die niedrigen PPVE Anteile im Polymer ist eine Bestimmung im Abgasstrom schwierig. Die vergleichsweise hohe Siedetemperatur von  $37^\circ\text{C}$  führt zu einer hohen Retentionszeit im GC von ungefähr 8 min und kann von der verwendeten Säule (bis C4-Perfluorverbindungen) nicht aufgetrennt werden.

Das Fluidisiergas hat nach den vorliegenden Ergebnissen keinen Einfluss auf die entstehenden Verbindungen. Es greift nicht in den Primärbildungsmechanismus ein, sondern hat nur einen Einfluss auf Sekundär- und Tertiärreaktionen in der Gasphase.

## 15.10 Pyrolyse von THV

Die Pyrolyse von THV ist unter Gewinnung von bis zu 33% an Wertprodukt entsprechend der  $\text{CF}_2$  Bilanz möglich. Durch den  $\text{CH}_2$  Anteil steigt die Menge und die Anzahl an Nebenprodukten. Die  $\text{CH}_2$  Gruppe des Vinylidenmonomers scheint, da dieses nur 20 Gew% Anteil am Polymer ausmacht, auch  $\text{CF}_2$  Gruppen aus den anderen Monomeranteilen TFE und HFP chemisch anzugreifen. Da im GC bis zu 7 zusätzlichen Verbindungen nachgewiesen wurden und einige Verbindungen nicht aufzutrennen waren, scheint der Mechanismus stochastisch zu sein und somit schwer zu kontrollieren. Stochastisch heißt in diesem Fall, dass der Kettenbruch des Polymers keinen Regeln mehr unterliegt und diese Bruchstücke dann wieder mit DFC weiterreagieren kann.

Für eine reine THV Zersetzung ist die Wirtschaftlichkeit der Zersetzung in Zweifel zu ziehen. Wird THV aber aufgrund eines Verschnittes des Edukts mit in eine Pyrolyse perfluorierter Polymere gegeben, ist keine negative Beeinträchtigung der Ausbeuten bezüglich des  $\text{CF}_2$  Anteils aus den perfluorierten

Verbindungen zu erwarten, da die Wertproduktausbeute für das Molekül positiv bleibt. Der Einfluss der Atmosphäre, ob unter Inertgas oder Dampf die Reaktion stattfindet, zeigt keine letztendlich entscheidenden Unterschiede.

## 15.11 Bildung von C1-Nebenprodukten

Die C1 Verbindungen sind für die Bewertung des Prozesses ein wichtiges Nebenprodukt. Zum einen sind Reaktortypen oder Bereiche von Prozessparametern, in welchen hohe C1 Anteile vorkommen, zu vermeiden, da sie Abfallprodukte sind. Zum anderen ist der C1 Körper ein Maß für die komplette Zersetzung der Moleküle ohne Rekombination des DFC zur TFE oder HFP. Durch die Vergleichsmessung der Dyneon GmbH zur Inlineanalyse konnte ermittelt werden, dass hinter dem C1-Peak im Inline-GC an der Anlage die Verbindungen CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, F23 und F32 stehen können. Die Verbergung von Fluorphosgen kann nicht ausgeschlossen werden, es wurde allerdings auch in den Vergleichsmessungen nie nachgewiesen.

Für die Bildung von C1 Körpern im Wirbelschichtreaktor können folgende Regeln aufgestellt werden:

1. Gegenwart von Dampf
2. Temperaturen oberhalb von 620°C
3. unabhängig von der Heizmethode
4. oberhalb von 700°C bei hohen Fluormonomerkonzentrationen auch unter Argon

Alle C1-Verbindungen, die in den Vergleichsmessungen nachgewiesen wurden, weisen darauf hin, dass H<sub>2</sub>O an der Reaktion beteiligt ist, da die Verbindungen entweder Wasserstoff oder Sauerstoff enthalten. Daher ist es plausibel, dass C1 Verbindungen fast nur bei Dampf als Fluidisiergas auftreten. Unter Argon treten C1 Verbindungen nur auf, wenn die Temperatur über 700°C steigt und hohe Monomerkonzentrationen zugegen sind. Das heiße Reaktorabgas wird in einer wässrigen KOH gequentscht. Somit sind 700°C eine Grenztemperatur für das Reaktorabgas, damit dieses nicht mit dem Quenschmedium reagiert.

In Abbildung 79 ist die Temperaturabhängigkeit der C1 Bildung anhand des Beispiels der Zersetzung des Graphitcompounds in der Mikrowellenwirbelschicht dargestellt. Da die gebildete C1 Menge von der Gesamtmenge an fluorierten Verbindungen im Reaktor abhängig ist, wird die C1 Fläche im GC auf die Summe der Flächen der Wertprodukte bezogen. Die Auftragung zeigt eine eindeutige Temperaturabhängigkeit der C1 Bildung.

Alle perfluorierte Polymere zeigen dieses Verhalten. Aber auch das Verhalten von THV ist ähnlich. Unterhalb von 680°C konnte unter Argon keine C1 Verbindung nachgewiesen werden. Unter Dampf wurde eine C1 Bildung bei 700°C nachgewiesen. Die alleinige Gegenwart von chemisch gebundenem CH<sub>2</sub> im Reaktor reicht nicht aus, um die Zersetzung zu C1 zu forcieren. Diese Reaktion wird über die Anwesenheit von Wasser kontrolliert.

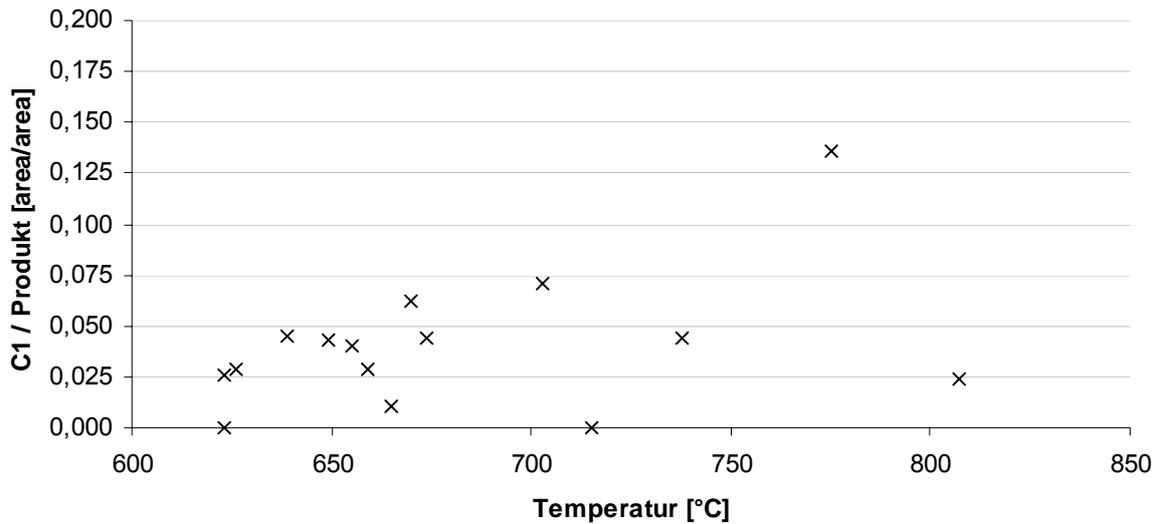


Abbildung 79 Abhängigkeit der C1 Bildung von der Temperatur am Beispiel der Pyrolyse des Graphitcompounds: Fläche des C1-Peaks bezogen auf die Fläche der Summe der Produktpeaks.

## 16 Diskussion und Bewertung der Pyrolyse im Rührbettreaktor

### 16.1 Vergleich der Zersetzung von Compound und reinem PTFE

Im Vergleich der Depolymerisation des Graphitcompounds und des reinen PTFE zeigt sich bezüglich des TFE eine gute Übereinstimmung (siehe Abbildung 80). Die Tendenzen der Temperaturabhängigkeiten von HFP und OFCB sind ebenfalls gleich. Der HPF Anteil aus der Pyrolyse des Compounds ist im Schnitt um 10 Gew% höher als beim reinen PTFE. Der OFCB Anteil aus der Dampfkampagne ist um ca. 10 Gew% niedriger. F116 tritt hingegen nur beim reinen PTFE auf, allerdings auch nur bis zu 2,3 Gew%.

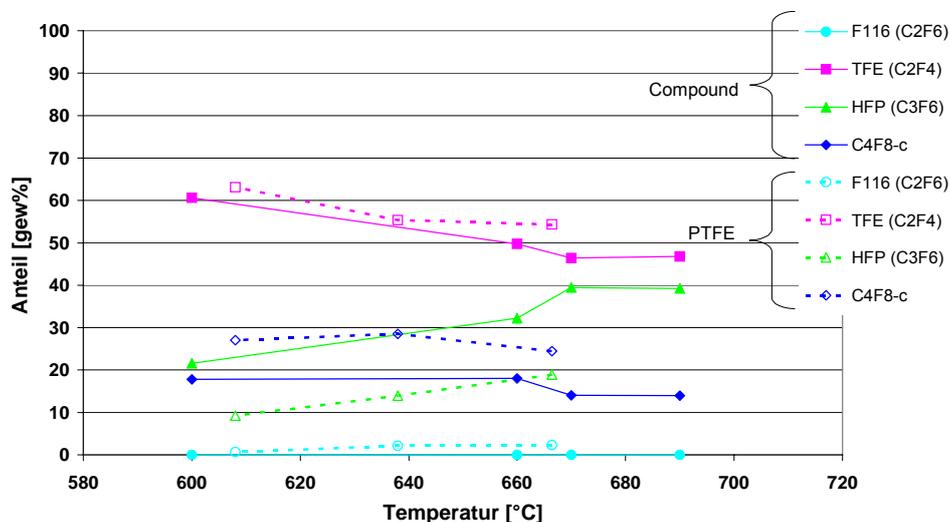


Abbildung 80 Vergleich der Produktgaszusammensetzung aus der Rührbettpyrolyse von reinem PTFE (TFR1105) und Graphitcompound (TF4215) unter Dampf

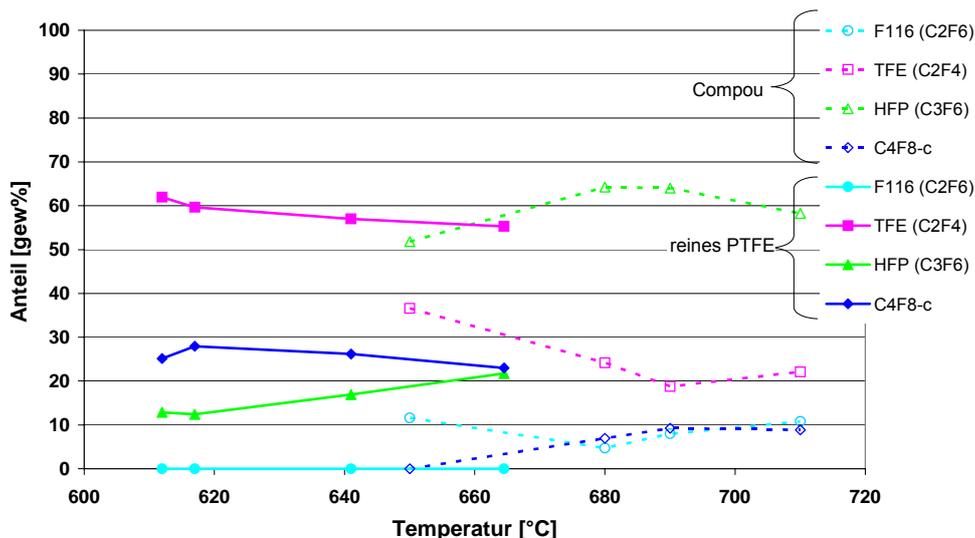


Abbildung 81 Vergleich der Produktgaszusammensetzung aus der Rührbettpyrolyse von reinem PTFE (TFR1105) und Graphitcompound (TF4215) unter Argon

Unter Argon ist im überschneidenden Temperaturbereich von 650°C-660°C der beiden Kampagnen die TFE Konzentration bei der Zersetzung des reinen PTFE um ca. 20 Gew% höher (siehe Abbildung 81). Analog verhält sich entsprechend dem Gleichgewicht der Dimerisierung die OFCB Konzentration mit einer ebenfalls um ca. 20 Gew% höheren Konzentration beim reinen PTFE. Die HFP Konzentration ist entsprechend bei der Compoundzersetzung um 20 Gew% höher. Beim Compound tritt zusätzlich eine merkliche F116 Konzentration von 10 Gew% auf. Die in der Quenschleife gebundene Menge an  $\text{CF}_2$  Äquivalent beträgt beim Compound 5,6 Gew% der Eduktmenge, beim reinen PTFE nur 0,7 Gew%. Der Kohlenstoff aus dem Compound verbleibt im Rührkessel so lang, bis er durch die Kugelschüttung und das Sieb in den Siphon gefallen ist. Es kann daher vermutet werden, dass dieser Kohlenstoff katalytisch auf die Zersetzung des Monomers bis zum Kohlenstoff und Fluor wirkt. Das Fluor kann dann mit dem DFC eine Terminierungsreaktion eingehen aus der F116 resultieren kann.

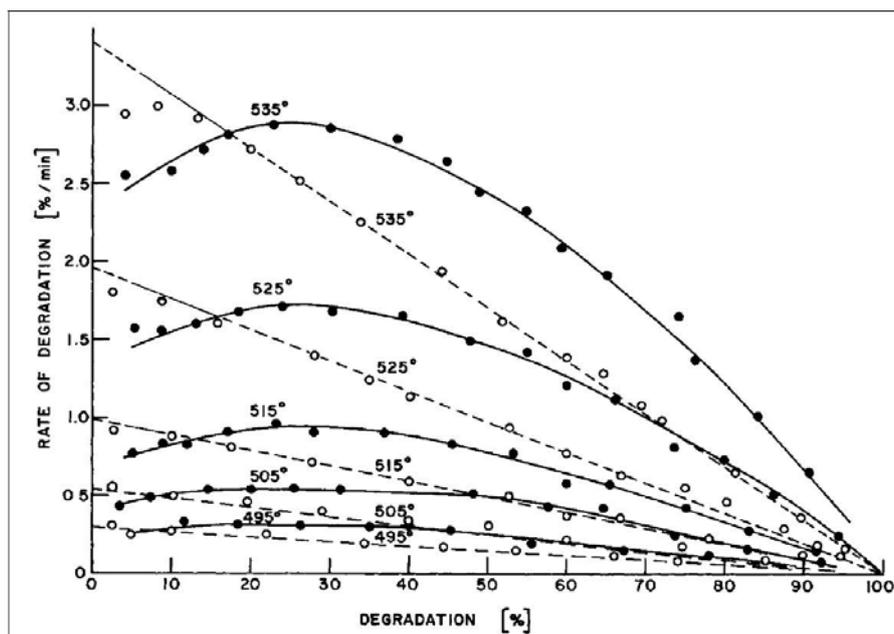
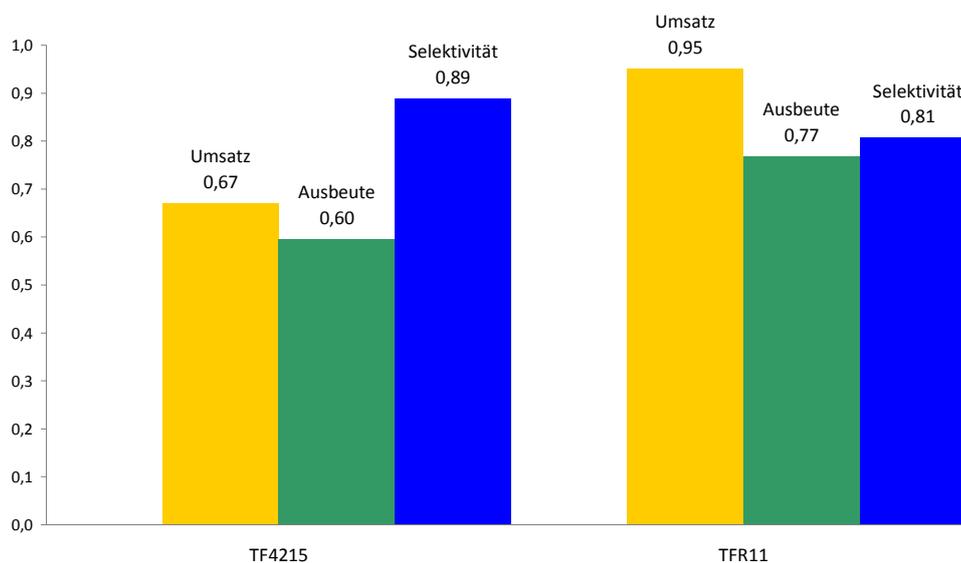


Abbildung 82 Thermische Zersetzungsgeschwindigkeit in Abhängigkeit des Zersetzungsstadiums von reinem PTFE (-o-) und mit 10% Kohlenstoff versetztem PTFE (-●-) [22]

Abbildung 82 zeigt die thermische Zersetzungsgeschwindigkeit von reinem PTFE und PTFE in Anwesenheit von 10% Kohlenstoff in Abhängigkeit des Zersetzungsfortschritts. Fock [22] konnte zeigen, dass Kohlenstoff die Aktivierungsenergie für die Depolymerisationsreaktion um ca. 40 KJ/mol herabsetzt. Für reines PTFE resultiert die lineare Abhängigkeit aus der Reaktion 1. Ordnung. Anders verhält es sich bei PTFE, welches mit Kohlenstoff versetzt ist. Zu Beginn der Depolymerisation ist die Depolymerisationsgeschwindigkeit niedrig, was auf eine Terminierungsreaktion der Zersetzungsradikale mit dem Kohlenstoff zurückgeführt werden kann. Im weiteren Verlauf der Zersetzung erhöht diese Ansammlung von CF<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>-C<sub>n</sub> Gruppen die Zersetzungsgeschwindigkeit durch herabsetzen der Aktivierungsenergie.

Der Vergleich der Kenngrößen der Reaktionstechnik in Abbildung 83 zeigt eindeutig einen Vorteil bei der Verwendung des reinen PTFE. Sowohl Umsatz als auch Ausbeute liegen wesentlich höher. Beim Compound entspricht allein die im Siphon gefundene Menge 13 Gew% der in den Reaktor geförderten PTFE Menge. Da dies ein ungewöhnlich hoher Wert ist im Vergleich zu anderen Versuchen im Rührbett mit perfluorierten Polymeren sollte mit Wiederholungen die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse überprüft werden.

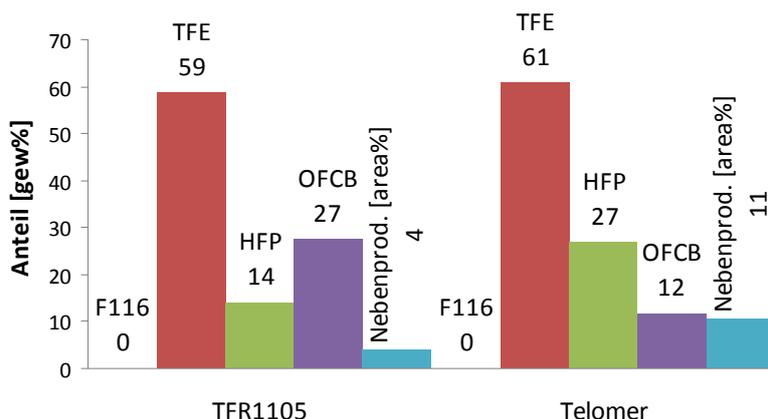


**Abbildung 83** Parameter der Reaktionstechnik: TF4215 und TFR1105 im Rührkessel unter Dampf

## 16.2 Vergleich der Zersetzung von Telomerstaub und reinem PTFE

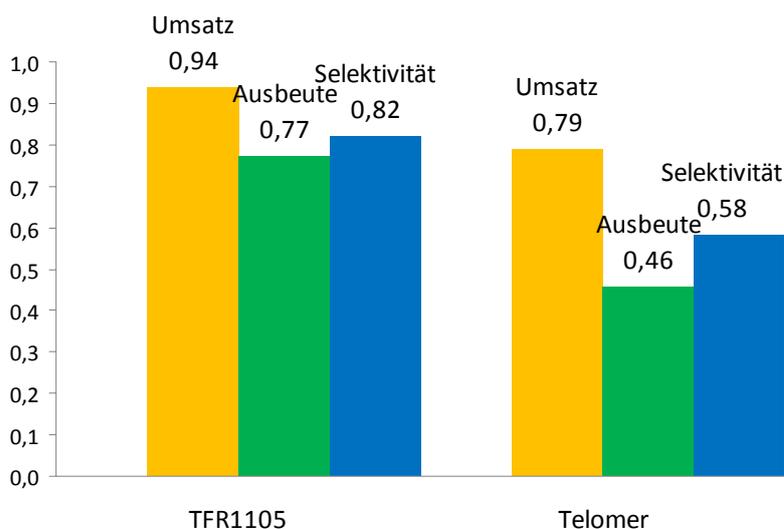
Niedermolekulare Reststoffe können im Pyrolyseverfahren zersetzt werden. Diese Erkenntnis ist wichtig, da Telomerstaub als nicht verwendbares Nebenprodukt bei der Herstellung von PTFE Produkten quantitativ anfällt.

Die Produktzusammensetzung der Gasphase in Abbildung 84 ist bezüglich des TFE Anteils gleich. HFP und OFCB Anteile sind entgegengesetzt konzentriert. Aufgrund der feineren Primärpartikel (größere Oberfläche) kommt es zunächst zu einer schnelleren Pyrolyseleistung. Die höhere lokale DFC Konzentration führt zu einer raschen Weiterreaktion von TFE mit DFC zum HFP. Damit wird die Dimerisierungsreaktion zur OFCB unterdrückt und der Anteil an HFP erhöht.



**Abbildung 84** Zusammensetzung des Produktgases bei 625°C unter Argon bei identischer Verdünnung im Rührbett

Die Anteile der Flächen der nicht quantifizierbaren Nebenprodukte bezogen auf die Fläche der Wertprodukte liegen beim Telomerstaub mit 7 area% fast drei mal so hoch wie beim TFR. Die meist im Bereich C3+ angesiedelten Nebenprodukte aus der Telomerpyrolyse weisen ebenfalls auf eine erhöhte DFC Aktivität hin.



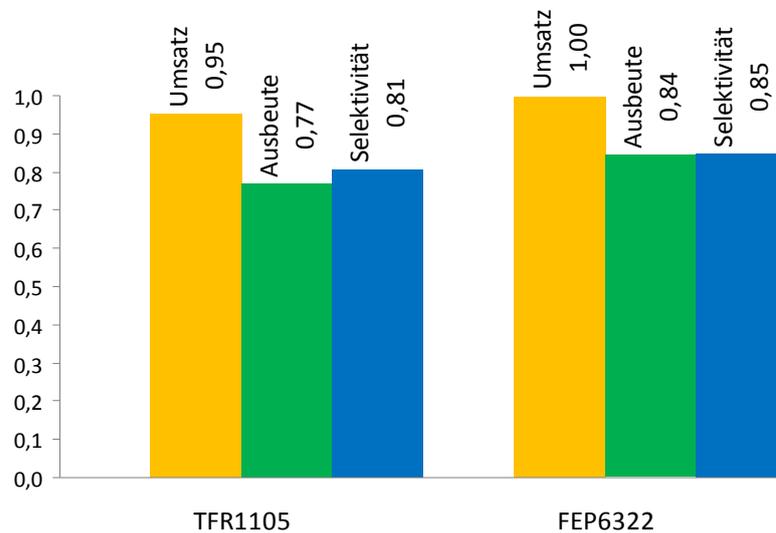
**Abbildung 85** Parameter der Reaktionstechnik: Telomer und TFR1105 im Rührkessel unter Argon

## 16.3 Vergleich der Zersetzung von FEP und reinem PTFE

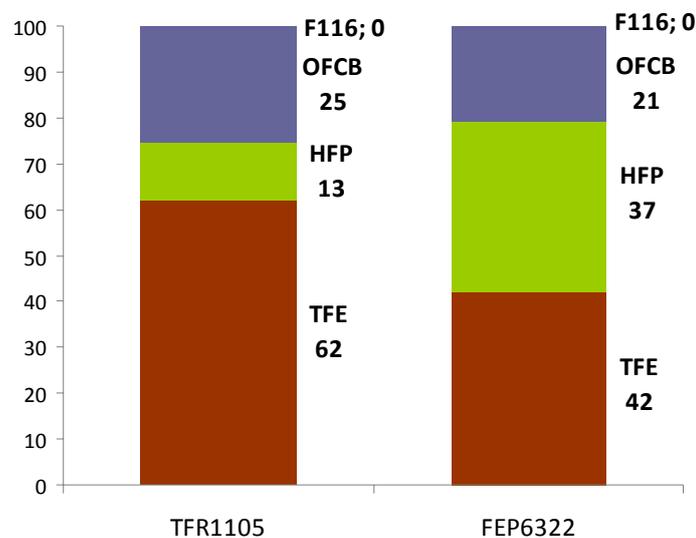
Die Zersetzung des perfluorierten FEP ergibt ähnliche reaktionstechnische Parameter wie die Zersetzung von reinem PTFE. Der Umsatz ist nahezu vollständig (Massenbilanz konnte zu 90% geschlossen werden), es werden bei 600°C keine messbaren Ablagerungen und Rückstände gefunden. Die Daten sind in Abbildung 86 gegenübergestellt. Auch die Ausbeute und Selektivität stimmt im Rahmen der Messgenauigkeit gut mit den Ergebnissen aus einer vergleichbaren PTFE Pyrolyse überein. Unter Argon können ebenfalls gute Ergebnisse mit Ausbeuten von bis zu 90% erzielt werden (vgl. Kapitel 14.4). F116 wurde nur unter Dampf mit < 1 Gew% synthetisiert, was um

den Faktor 2 besser ist als beim TFR. Die Zersetzung von FEP in die Monomere kann als unproblematisch bewertet werden.

Ausbeute, Selektivität und Umsatz sind alle beim Telomerversuch niedriger, wie in Abbildung 85 zusammengestellt ist. Der Umsatz liegt um 15 % niedriger, was an den unzersetzten Telomerpartikeln liegt, die in der Quenschneide gefunden wurden. Aus diesem Grund und den um 4 area% erhöhten Nebenprodukten liegt die Ausbeute niedriger als beim TFR1105. Da der größte Teil des Ausbeuteverlustes auf unzersetzten Telomerfeinstaub zurückzuführen ist, ist das Problem der reduzierten Ausbeute auf der Seite der Konfektionierung zu lösen. D.h. dass die Partikel durch die Pressung noch nicht ausreichend verklebt worden sind und deshalb die Parameter des Pressvorganges (Temperatur, Haltezeit, Druck) optimiert werden müssen. Durch eine verbesserte Primärpartikelkonfektionierung und der damit verbundenen Vergrößerung des Primärpartikeldurchmessers könnte auch eine Reduzierung der lokalen DFC Konzentration erreicht werden, welche die Bildung längererkettiger Nebenprodukte unterdrücken könnte.

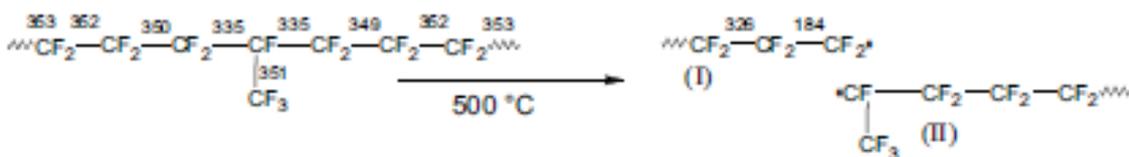


**Abbildung 86** Parameter der Reaktionstechnik: FEP6322 und TFR1105 im Rührkessel unter Argon bei ca. 610°C



**Abbildung 87** Produktgaszusammensetzung im Rührkessel unter Argon, ca. 610°C

Interessant ist bei der Zersetzung des Tetrafluorethylen-Hexafluorpropen-Copolymers die Betrachtung der Produktgaszusammensetzung im Vergleich zur PTFE Pyrolyse (siehe Abbildung 87). Analog zu den Ergebnissen aus der Wirbelschichtpyrolyse ergibt sich eine wesentlich erhöhte HFP Konzentration als bei der Zersetzung von PTFE. Ca. 15 Gew% HFP sind im Copolymer enthalten. Mit den aus dem PTFE Versuch erhaltenen 13 Gew% ergibt dies eine Summe von 28 Gew%, womit die Herkunft von weiteren 9 Gew% noch zu klären wäre. Die Zersetzung von PTFE findet nach einem stochastischen Kettenbruch immer vom Kettenende an statt. Dies liegt an der Verteilung der Bindungsenergien im Molekül, was von Errede [23] berechnet wurde. Damit werden von den Bruchstücken immer DFC Radikale abgespalten. Komplexer wird die Zersetzung, wenn es Kettenverzweigungen wie beim FEP gibt. Errede [23] hat ebenfalls berechnet, dass zwischen einer an dem Kettenmolekül anhängenden CF<sub>3</sub> Gruppe die Bindungsenergie zwischen CF<sub>3</sub> Gruppe und dem sekundär C-Atom der Kette eine höhere Bindungsenergie besteht als zwischen dem sekundären C-Atom und den beiden Kettenteilen. Damit erfolgt der Bruch in der Kette am sekundären C-Atom zu einem linearen und einem verzweigten Reststück. Der Einfluss der an einem radikal sekundären C-Atom anhängenden CF<sub>3</sub> Gruppe ist nicht bekannt. Damit ist auch der genaue Mechanismus der HFP Bildung aus dem Kettenende nicht vorherzusagen.



**Abbildung 88** Schema der Zersetzung von FEP Ketten mit Bindungsenergien [24]

Morisaki [25] hat eine zweistufige FEP Zersetzung nachgewiesen. Demnach kommt es zunächst zu Kettenbrüchen an allen sekundären C-Atomen mit dem Ausbau der HFP Moleküle. Erst anschließend wird die verbleibende lineare Kette weiter zersetzt. Die Reaktionsgeschwindigkeit des HFP Ausbaus ist im Temperaturbereich der Pyrolyse um den Faktor 3-5 schneller als die TFE Bildung aus DFC.

Da sich unter 600°C die HFP Konzentration in den aus der PTFE Depolymerisation bekannten Größenordnungen bewegt, liegt die Vermutung nahe, dass die zum Kettenbruch am sekundären C-Atom benötigte Energie erst ab 600°C zur Verfügung steht.

Die Produktgaskonzentration im Inertgas, welche ebenfalls einen Einfluss auf die HFP Bildung hat, ist mit 10 bzw, 14 % annähernd gleich. Damit scheint sich zu bestätigen, dass ein Teil des HFP direkt aus dem Polymer herausgelöst werden kann, ohne den Umweg über die DFC Bildung gehen zu müssen.

## 16.4 Vergleich der Zersetzung von PFA und reinem PTFE

Die Zersetzung von Tetrafluorethylen-Perfluorpropyl-Vinyl-Ether ergibt gleiche Ergebnisse in den Bilanzen wie die Zersetzung von reinem PTFE, wie in Abbildung 89 dargestellt ist. Der geringe Sauerstoffanteil hat im Rührkessel keinen messbaren Einfluss auf diese Kenndaten. Es konnten Ausbeuten von 77% erzielt werden, wie in Abbildung 89 dargestellt ist. Der in der Quensche gebundene CF<sub>2</sub> Äquivalent ist sowohl für PTFE als auch für PFA deutlich unter 1 Gew%. Der Sauerstoffanteil im PFA von 0,27 Gew% hat keinen offensichtlichen Einfluss auf die Bilanzen der

Depolymerisationsreaktion. In den Analysen der Dyneon GmbH (Tabelle 7) konnten nur CO und CO<sub>2</sub> als Sauerstoffhaltige Verbindungen nachgewiesen werden.

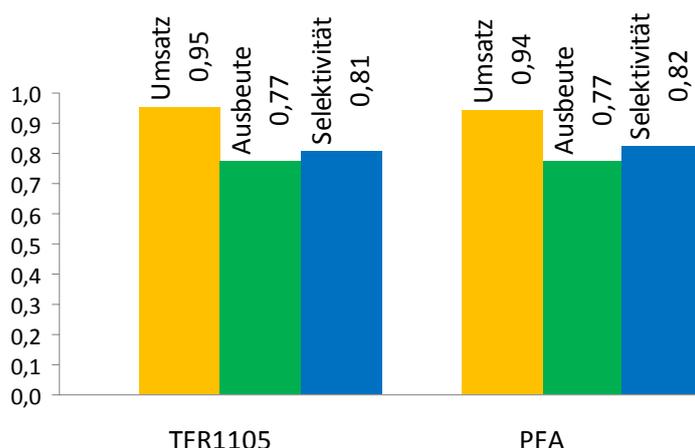


Abbildung 89 Kenndaten der Reaktionstechnik: PFA6515 und TFR1105 im Rührkessel unter Argon bei ca. 610°C, Organikkonzentration im Reaktorabgas: ca. 14%

Bemerkenswerter als der vernachlässigbare Einfluss des Sauerstoffes des PPVE Monomers ist der Perfluorpropylteil des Moleküls. Dieser ist über die Sauerstoffbrücke am Grundgerüst des Polymers angeordnet. Dieses Comonomer PPVE hat mit 4 Gew% einen geringen Anteil am Polymer. Es treten aber zwei Effekte in der Pyrolyse auf, die mit der gegenüber reinem PTFE veränderten Molekülstruktur zusammenhängen müssen.

a) Ein Teil der Derivate der Zersetzung können wahrscheinlich im GC als C<sub>3</sub>+ Komponenten bei Retentionszeiten größer als 4 min nachgewiesen werden, da diese Verbindungen unter Argon beim TFR nicht auftreten. Der Vergleich der GC Scans ist in Abbildung 90 dargestellt. Der Anteil von ca. 7 area% gasförmiger Nebenprodukte in der Summe ist wesentlich höher im Vergleich zu reinem PTFE (1 area%).

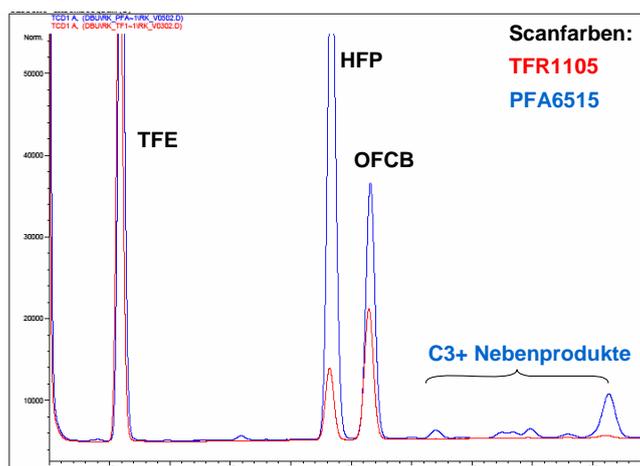


Abbildung 90 Overlay der GC Scans von TFR und PFA unter Argon bei 610°C

b) Im Vergleich der Produktgaszusammensetzungen von TFR und PFA ist eine deutlich erhöhte HFP Konzentration festzustellen, wie in Abbildung 92 gezeigt ist. Die Zersetzung von PTFE findet nach einem stochastischen Kettenbruch immer vom Kettenende an statt. Dies liegt an der Verteilung der Bindungsenergien im Molekül, was von Errede [23] berechnet wurde. Enthält ein Molekül Kettenverzweigungen, verschieben sich die Bindungsenergien entsprechend der

Elektronennegativitäten der Liganden. Die komplexe Zersetzungsreaktion ist in Abbildung 91 schematisiert.

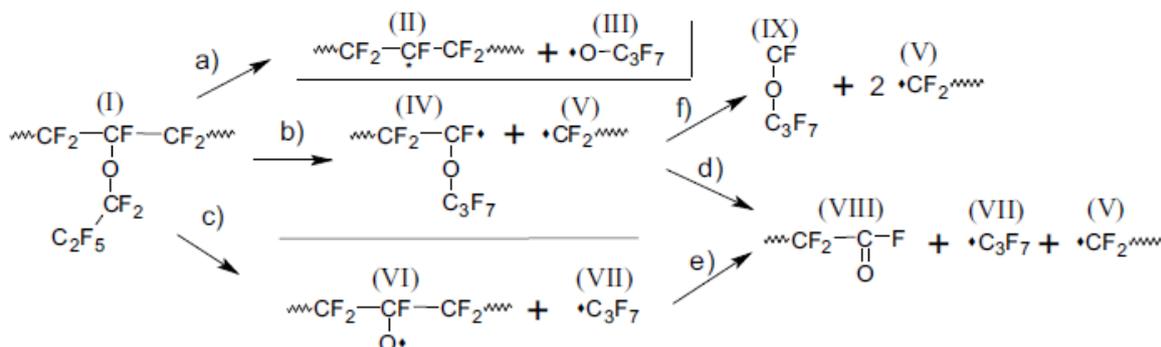


Abbildung 91 Mögliche Reaktionswege von PFA zusammengestellt von Aschauer [24]

Die Literaturstellen [26], [27], [28] und [29] können keine eindeutigen Beweise für einen der Reaktionswege erbringen, der Konsens geht aber davon aus, dass Reaktionsweg b), der Kettenbruch am sekundären C-Atom, der wahrscheinliche Weg ist. Die folgenden Reaktionen führen wieder zu komplexeren Molekülen mit C3+ Körpern, wie sie im GC des Pyrolyseversuches nachgewiesen wurden. Mit zunehmender Versuchsdauer ist im GC Scan eine nicht zu trennende Verunreinigung im Bereich der C4+ Komponenten aufgetreten, was auf die Bildung von Fluorcarben-Perfluorpropyl-Ether (Verbindung IX) und deren Derivate (z.B. Verbindung IX + DFC = Monomer PPVE) hinweisen könnte. Diese Substanzen werden aber nicht mehr vom GC erkannt, sind aber bei Pyrolysetemperatur selbst nicht stabil, wie in den Versuchen zur Zersetzung von PPVE-2 in diesem Projekt gezeigt wurde.

Mit dem Schema aus Abbildung 91 lässt sich die Entstehung der längerkettigen Moleküle erklären, die hohen Konzentrationen an HFP werden nicht erklärt. HFP könnte direkt entstehen, wenn der Propylteil komplett entsprechend Reaktion VI abgespalten wird und dieser unter Abspaltung von Fluor ein HFP bildet. Die 4 Gew% PPVE Anteil im PFA können aber nicht allein die Erhöhung von 13 Gew% HFP Ausbeute bei der TFR Pyrolyse auf 36 Gew% HFP bei der PFA Pyrolyse bedingen. Die Schwachstelle des Modells aus Abbildung 91 ist, dass keine Akzeptormoleküle zum Ausschleusen von O und F Atomen berücksichtigt werden. Diese sind unbedingt notwendig, um in den Seitenketten die notwendigen C-Doppelbindungen für den nachweisbar synthetisieren Alkene zu bilden. Bei der Betrachtung von PTFE Molekülen mit sehr langen Ketten sind die  $\text{CF}_3$  Gruppen am Molekülende für die  $\text{CF}_2$  Bilanz zu vernachlässigen. Bei der Einzelbetrachtung der Zersetzung kurzer Seitengruppe ist das nicht möglich.

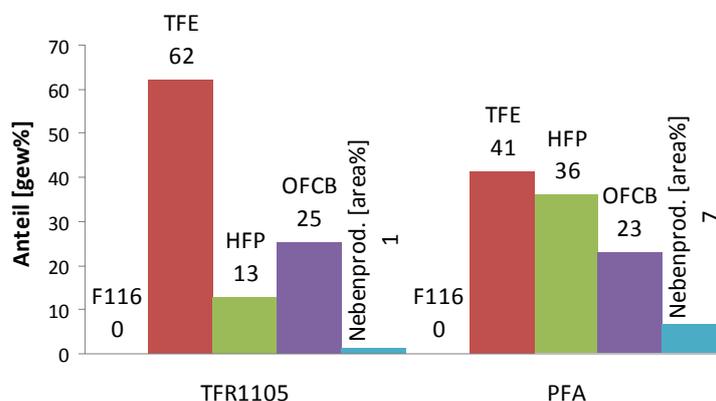


Abbildung 92 Produktgaszusammensetzung im Rührkessel unter Argon, ca. 610°C

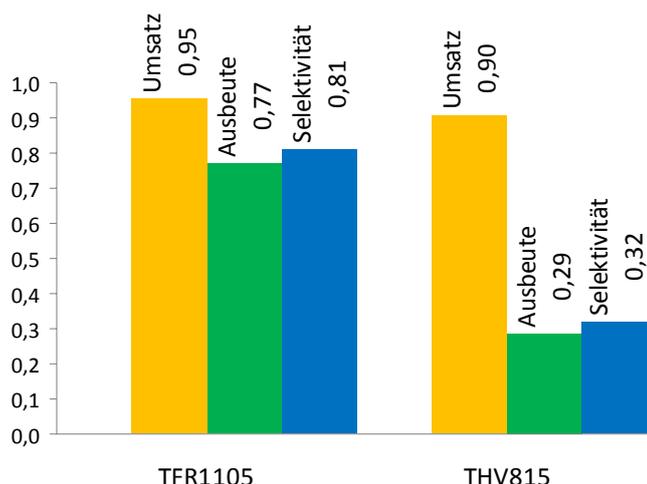
Unter Wasserdampf bildet sich eine C1-Verbindung wie auch beim reinen PTFE. Der Anteil der Nebenprodukte steigt auf 14 area% im Intervall von 600°C bis 650°C.

Die Zersetzung von PFA scheint unter hohen Ausbeuten im Rührbettreaktor möglich. Eine Polymerstruktur mit einem erhöhten Anteil an PPVE könnte zu reduzierten Ausbeuten führen, da das PPVE nicht ausschließlich zu den Monomeren zerlegt werden kann. Die Zersetzung ergibt einen überdurchschnittlichen HFP Anteil.

## 16.5 Vergleich der Zersetzung von THV und reinem PTFE

Die Zersetzung teilfluorierter Polymere ergibt nach Abbildung 93 nur äußerst geringe Ausbeuten wie Selektivitäten. THV mit nur einer CH<sub>2</sub> Gruppe im Molekülgerüst lässt sich aber mit 90% Umsatz noch fast vollständig in die Gasphase überführen. Die Wertproduktbilanz bleibt positiv, d.h. es wird bei der Pyrolyse noch Wertprodukt gewonnen.

In der Quensche wurden als CF<sub>2</sub> Äquivalent knapp 10 Gew% des Eduktes wieder gefunden, was auf eine HF Bildung aus den CH<sub>2</sub> und den CF<sub>2</sub> Bruchstücken hinweist.



**Abbildung 93** Kenndaten der Reaktionstechnik: THV815 und TFR1105 im Rührkessel unter Argon bei ca. 610°C, Organikkonzentration im Reaktorabgas: TFR = ca. 14 Vol%; THV = ca. 7 Vol%

Die Aufschlüsselung der Produktzusammensetzung in Abbildung 94 zeigt entsprechend der schlechten Ausbeute und Selektivität neben 4 Gew% F116 einen hohen Anteil von 38 area% an gasförmigen Nebenprodukten. Im Vergleich zur TFR Pyrolyse ist HFP im Produktgas höher konzentriert als TFE. Die Anwesenheit von HFP als Comonomer im Polymer erhöht die HFP Konzentration im Produktgas. Analog zur Zersetzung von FEP ist von einem Kettenbruch am sekundären Kohlenstoffatom, hier auf der CH<sub>2</sub> Seite, auszugehen.

Die hohen HFP Ausbeuten sind neben den Ergebnissen der FEP Pyrolyse ein weiterer Beweis dafür, dass eine einfache CF<sub>2</sub> Bilanz nicht ausreicht, um den Depolymerisationsmechanismus zu verstehen. Die Zusammensetzung des Polymers aus den Monomeren muss mit berücksichtigt werden.

Die OFCB Konzentration ist entsprechend der niedrigen TFE Konzentration ebenfalls mit 5 Gew% sehr niedrig. Die Vergleichsanalyse der Fa. Dyneon GmbH hat insgesamt 19 Nebenprodukte bis zu einer Kettenlänge von C5 Körpern identifiziert.

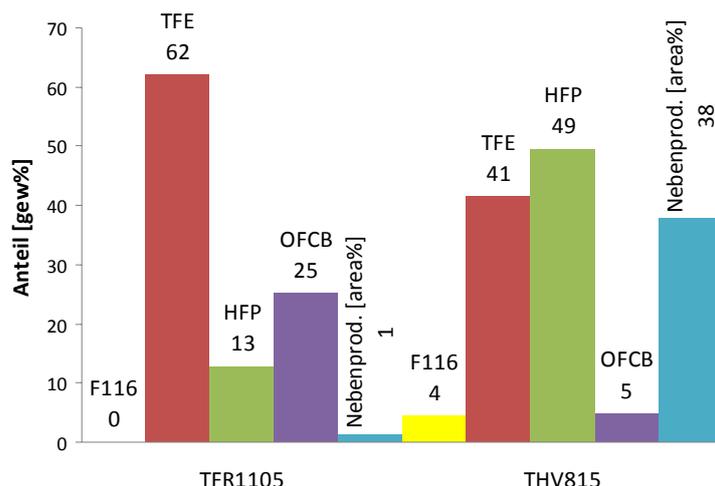


Abbildung 94 Produktgaszusammensetzung bei der Pyrolyse im Rührkessel unter Argon, ca. 610°C

## 16.6 Vergleich der Zersetzung von ETFE und reinem PTFE

Mit den Ergebnissen der THV Versuche war zu erwarten, dass die Ausbeuten an Monomeren entsprechend der  $CF_2$  Bilanz noch schlechter ausfallen würde. Die Abbildung 95 gibt die Kenndaten aus dem Versuch wieder. Mit ETFE kann nicht einmal mehr ein quantitativer Umsatz des Polymers in die Gasphase erzielt werden, wie in Abbildung 95 gezeigt ist. Die Ausbeute ist im Rührkessel von 77 % bei reinem PTFE auf 5 % zusammengebrochen. In der Quenschleife wurden nur 1,5 Gew% des Eduktes als  $CF_2$  Äquivalente gebunden, dafür knapp 40 Gew% als Feststoffablagerungen wieder gefunden. Damit scheint es einen Grenzwert an Kohlenwasserstoffkonzentration zu geben, über dem die Anwesenheit der Kohlenwasserstoffe nicht zu vermehrter Zersetzung der fluorinierten Anteil zu HF führt, sondern in Feststoffablagerungen gebunden wird.

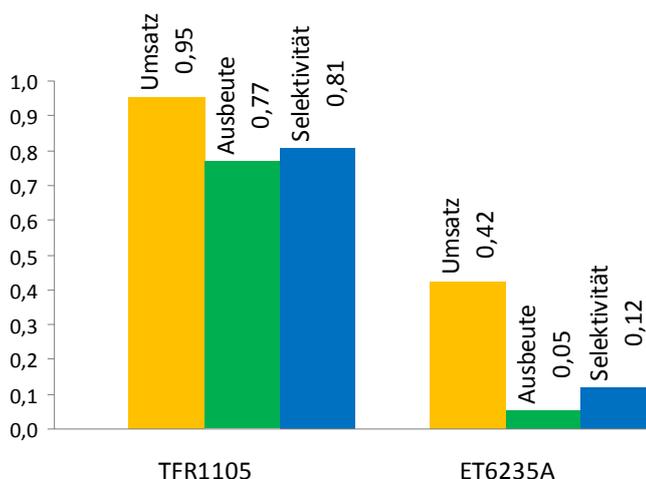


Abbildung 95 Kenndaten der Reaktionstechnik: ET6235 und TFR1105 im Rührkessel unter Argon bei ca. 610°C, Organikkonzentration im Reaktorabgas: TFR = ca. 14 Vol%; ETFE = ca. 12 Vol%

Der Volumenanteil der Nebenprodukte am Produktgas beträgt 62 area%. Durch die Gegenüberstellung der GC Scans in Abbildung 96 wird ersichtlich, dass es Unterschiede in der

Chemie der Zersetzung von THV und ETFE gibt. Es konnten 4-5 Komponenten nachgewiesen werden, die im anderen Fall nicht zu detektieren waren. Das bedeutet, dass die Chemie der Pyrolyse teilfluorierter Polymere nicht allein durch die Anwesenheit von  $\text{CH}_2$  Gruppen bestimmt wird. Vielmehr entscheidet auch hier die Primärstruktur des Moleküls mit über die Produktzusammensetzung.

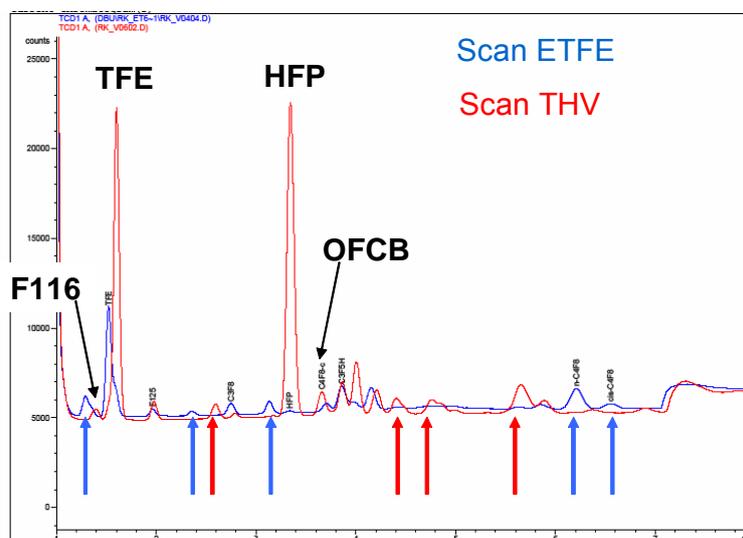


Abbildung 96 GC-Scans der Pyrolyse von THV (Rot) und ETFE (Blau) bei 610°C unter Argon im Vergleich: die Pfeile zeigen auf Komponenten, die im jeweils anderen Versuch nicht nachgewiesen werden konnten.

Wasserdampf erhöht den Anteil der Nebenprodukte auf bis zu 77 area% und die Ausbeute an Wertprodukt bleibt bei 6-7%. Dampf stabilisiert in diesem Fall nicht das Produkt sondern erhöht den Umsatz, also unterstützt die Zersetzungsreaktion.

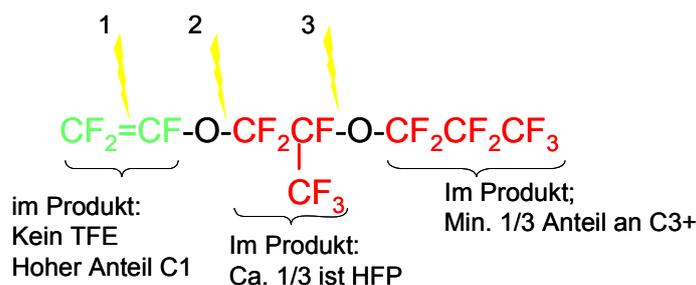
Es muss konstatiert werden, dass aufgrund der vorliegenden Ergebnisse die Pyrolyse von ETFE zur Monomergewinnung als technisch nicht sinnvoll beurteilt werden muss. Darüber hinaus ist festzustellen, dass auch ein Verschnitt anderer Fluorpolymere mit ETFE negative Folgen für den Prozess haben wird. Es ist neben der Zusetzung des Reaktors von einer Reduzierung der Ausbeute an Wertprodukt aus anderen Polymeren durch ETFE und seiner Derivate auszugehen.

## 16.7 Bildung von C1-Nebenprodukten

Die Bildung von C1-Nebenprodukten bei der Pyrolyse perfluorierter Polymere (TFR1105) im Rührbett entspricht weitgehend der in der Wirbelschicht (vgl. Kapitel 15.11). Unter Argon konnte keine C1 Bildung beobachtet werden. Unter Dampf wurde die höchste C1 Bildung bei THV mit einem C1/Wertprodukt-Flächenverhältnis von bis zu 0,5 nachgewiesen. Die höchsten Werte für perfluorierte Verbindungen mit einem Flächenverhältnis von 0,08 wurden bei FEP bei 600°C unter Dampf gemessen.

## 16.8 Zersetzung von flüssigen fluorierten Verbindungen

Neben dem C1 Körper und dem C3 bis C5 Bereich ist HFP als einziges Wertprodukt aus der Pyrolyse quantitativ hervorgegangen. Das ist, wie das hohe HFP/TFE Verhältnis in der Pyrolyse des PFA, ein Hinweis darauf, dass HFP aufgrund der Molekülstruktur des PPVE (PPVE-2) entsteht.



**Abbildung 97** Schema zum Pyrolysemechanismus von PPVE-2

Die These zur Erklärung des Pyrolysemechanismus in Abbildung 97 geht auf rein logische Argumentation zurück. Ein wissenschaftlicher Beweis wird nicht geführt. Zunächst sind die C3 Grundgerüste für das HFP Molekül im PPVE-2 zweifach enthalten (rote Farbe). Laut Versuchsergebnis (1/3 als HFP) wird aber nur ein Teil in HFP überführt.

Die schwächste Bindung im Molekül ist die  $\pi$ -Bindung im linken grünen Bereich des Moleküls mit einer Dissoziationsenergie von ca. 298 kJ/mol für reines TFE [16] ohne Etherstruktur. Bricht zunächst diese Doppelbindung auf (Pfeil 1 in Abbildung 97), wäre im Verbindungsatom zur Etherbrücke ein ungepaartes Elektron zur Verfügung. Das Sauerstoffatom der Etherbrücke wird aufgrund seiner Elektronennegativität und der Fähigkeit Doppelbindungen auszubilden die Brücke spalten und das verfügbare Elektron an sich binden (Pfeil 2 in Abbildung 97). Dieses noch immer radikalische Gebilde kann dann weiter zerfallen um schließlich C1 Körper zu bilden, die mit sehr hohem Anteil (ca. 1/3) nachgewiesen wurden. Aus den Berechnungen von Errede [23] ist bekannt, dass die  $\text{CH}_3$  Gruppe am Mittelteil des Moleküls eine höhere Bindungsenergie zur Kette besitzt als die umgebende Kette. Dargaville [26] postuliert für die Propyletherseitenkette des PFA ein Bruch der Hauptkette am sekundären C-Atom. In dem vorliegenden Fall ist aber der Propylether selbst das längere Kettenmolekül, so dass die  $\text{CF}_3$  Gruppe im Mittelteil als Seitenkette angesehen werden muss. Da durch die radikalische Abspaltung des linken Perfluorvinylethers dem Restmolekül ein überschüssiges Elektron zur Verfügung steht, ist es möglich, dass von der  $\text{CF}_3$  Gruppe aus gesehen an der rechten Etherbrücke der Sauerstoff unter Mitnahme des überschüssigen Elektrons die Etherbrücke zum Mittelteil des Moleküls, dem hier sekundären C-Atom löst (Pfeil 3 in Abbildung 97). Ergebnis ist ein HFP Molekül aus dem Mittelteil und ein radikalische Perfluoroxypropyl. Dieses kann in weiteren Schritten mit anderen Radikalen zu den im GC nachgewiesenen C3++ Molekülen weiterreagieren. Im Falle der Gültigkeit der These wäre die theoretische Obergrenze für die Ausbeute von HFP bei ca. 1/3 der eingesetzten Menge an PPVE-2, da die Weiterreaktion der beiden radikalischen Randgruppen zu HFP zu unwahrscheinlich ist.

Das Flächenverhältnis der detektierbaren Verbindungen im Versuch von C1:HFP:C3-C5 entspricht 1:1:0,5. Im Bereich C3-C5 wurden nur definierte Peaks ausgewertet wodurch auszugehen ist, dass dieser Anteil höher liegt. Dieses Verhältnis unterstützt die These für einen Zerfall des Moleküls nach oben beschriebenem Muster.

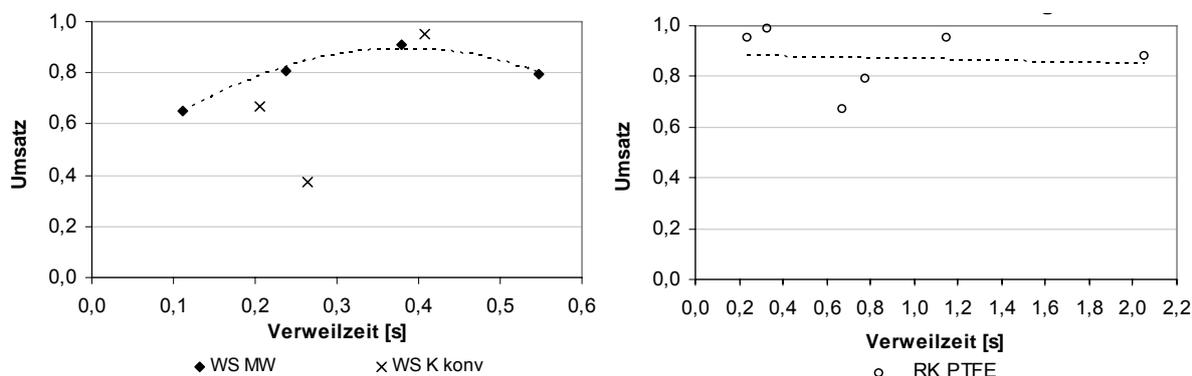
Über die Zersetzungsmechanismen von HFE können nach dem heutigen Stand keine begründeten Thesen erstellt werden. Im GC wurden bis zu 18 Komponenten nachgewiesen, die einen nicht zu vernachlässigenden Flächenanteil eingenommen haben. Damit ist davon auszugehen, dass über einen radikalischen Kettenbruch eine diffuse Anzahl an Reaktionsmöglichkeiten entsteht.

# 17 Vergleich der Reaktorkonzepte

## 17.1 Vergleich der reaktionstechnischen Kenngrößen

### 17.1.1 Reaktortyp / Verweilzeit

Beide Reaktortypen, Wirbelschicht und Rührbett unterscheiden sich in den verfahrenstechnischen Parametern hauptsächlich in der Verweilzeit des Eduktes. Die resultierenden reaktionstechnischen Kenngrößen Ausbeute und Selektivität liegen im Rührbett häufig niedriger als in der Wirbelschicht. Nur beim Umsatz erreicht das Rührbett die Werte der Wirbelschicht, wie der Vergleich in Abbildung 98 zeigt.



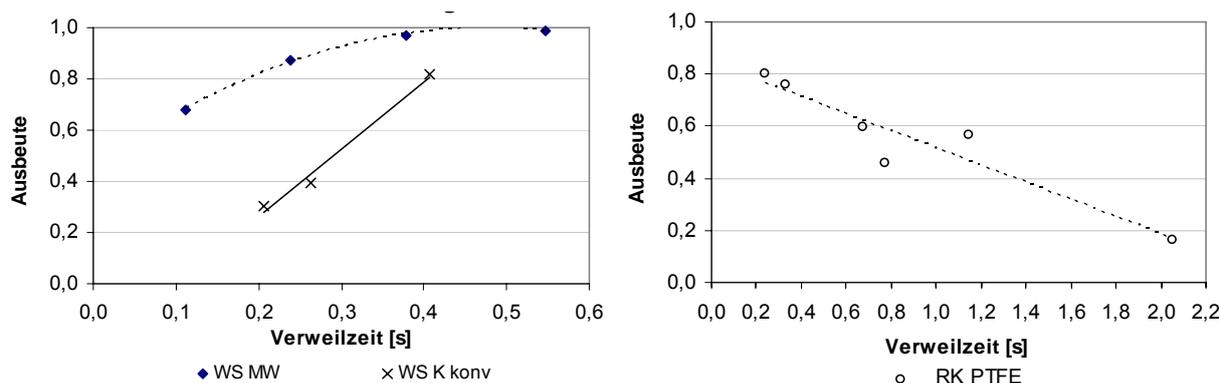
**Abbildung 98** Abhängigkeit des Umsatzes von der Verweilzeit für reines PTFE: links in der Wirbelschicht, rechts: im Rührbett

Das Rührbett ermöglicht über einen weiten Bereich Umsätze um die 90% aus. Diese werden auch in der konventionellen und in der Mikrowellen beheizten Wirbelschicht erzielt, allerdings in einem engeren Optimum um die 0,4 s. Die konventionelle Wirbelschicht ist aufgrund des schlechten Energieeintrages anfällig gegen Verbackungen, wodurch schlechte Umsätze entstehen. Während in der Wirbelschicht überwiegend gasförmige Nebenprodukte die Ausbeute reduzieren sind es im Rührbett Feststoffe in der Quenschleife.

In Abbildung 99 wird der Einfluss der Verweilzeit auf die Ausbeute gezeigt. In der Wirbelschicht ist sowohl für die konventionelle als auch die Mikrowellen beheizte Wirbelschicht ein Ansteigen der Ausbeute mit der Verweilzeit zu beobachten. Dies liegt an steigendem Umsatz bei gleicher Produktgaszusammensetzung. Während in der Mikrowellen beheizten Wirbelschicht die Ausbeute asymptotisch ab 0,5 s auf ein Maximum von 100% Ausbeute (Messfehler behaftet) steigt, scheint in der konventionellen Wirbelschicht ein linearer Zusammenhang zu existieren.

Im Rührbett sinkt die Ausbeute signifikant mit steigender Verweilzeit bei relativ konstanten Umsätzen. Dies ist dadurch begründet, dass die gasförmigen Nebenprodukte mit der Verweilzeit im Rührbett zunehmen. Die Wertprodukte sind also im heißen Bereich nicht stabil, was den Einsatz der Quenschleife rechtfertigt.

Da in der Pyrolysereaktion Umsatz, Ausbeute und Selektivität direkt zusammenhängen, wird auf eine Diskussion der Selektivität verzichtet.

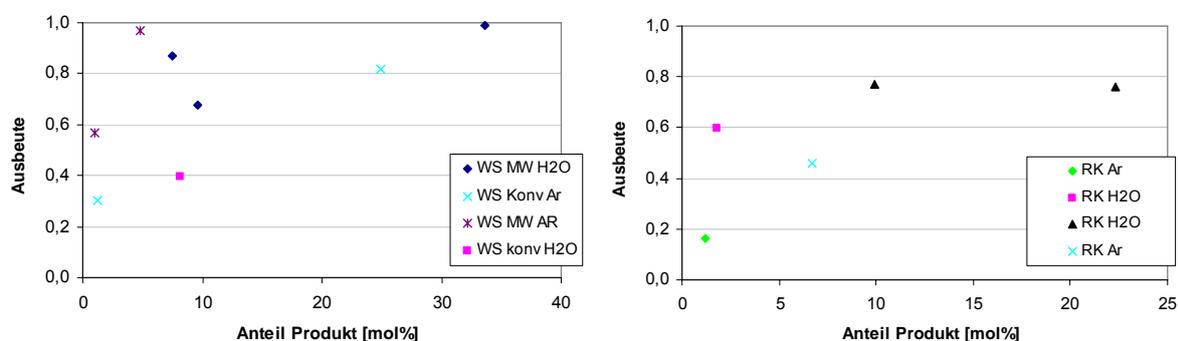


**Abbildung 99** Abhängigkeit der Ausbeute von der Verweilzeit für reines PTFE: links in der Wirbelschicht, rechts: im Rührbett

### 17.1.2 Verdünnung

In der Wirbelschicht erfolgt bedingt durch das Reaktorprinzip eine Verdünnung durch das Fluidisiergas. Die Verdünnung kann bis zur Eigenfluidisierung des Eduktes reduziert werden. Bei zu starker Gasentwicklung durch die Depolymerisationsprodukte wird das Ofeninventar ausgetragen.

Eine höhere Verdünnung reduziert grundsätzlich den Anteil an höhermolekularen Nebenprodukten in beiden Reaktortypen. So konnte zum Beispiel der Anteil an C3+ bei der Zersetzung von FEP von 2,6 Vol% auf 0,1 Vol% durch die Verdoppelung der Verdünnung reduziert werden. Dieser Effekt beeinflusst die Ausbeute aber insgesamt nicht: bis 33 Vol% in der Wirbelschicht und bis 23 Vol% im Rührbett gibt es keine negativen Auswirkungen der Konzentrationserhöhung an Organik im Produktgasstrom, wie in Abbildung 100 gezeigt wird.



**Abbildung 100** Abhängigkeit der Ausbeute von der Verdünnung für reines PTFE: links in der Wirbelschicht, rechts: im Rührbett

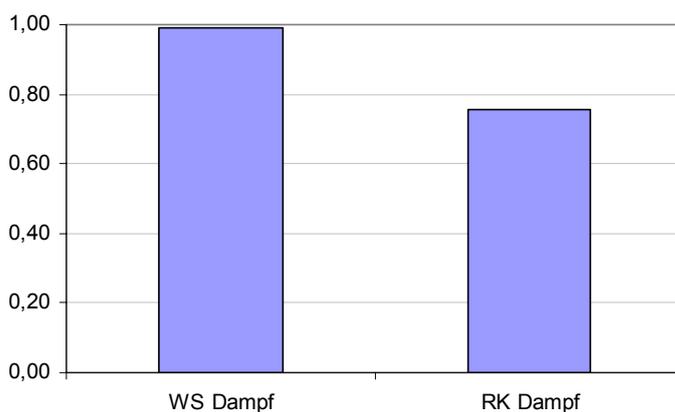
Eine ausreichend hohe Konzentration sollte also vorhanden sein, damit DFC Moleküle ausreichend schnell zu TFE kombinieren können. Die in der Technikumsanlage anlagentechnisch und analytisch bedingte Begrenzung der Produktkonzentration im Abgasstrom kann in der Produktionsanlage demnach weiter erhöht werden.

### 17.1.3 Eduktchemie

Der Einfluss der Chemie der Polymere ist in der Beschreibung der Versuchskampagnen in den Kapiteln **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.** und 16 diskutiert worden. Während perfluorierte Polymere hohe Ausbeuten an Monomeren entsprechend ihrer ursprünglichen Zusammensetzung in der Pyrolyse ergeben, kommt es bei der Zersetzung von teilfluorierten Polymeren zu unkontrollierbaren Nebenreaktionen mit der Folge niedriger Ausbeuten. Teilfluorierte Polymere mit einem geringen  $\text{CH}_2/\text{CF}_2$  Verhältnis erzielen noch eine positive Monomerbilanz und können so als Verschnitt im Edukt akzeptiert werden. Die Gefahr der Verklebung der Wirbelschicht ist

als eher gering einzuschätzen. ETFE mit einem hohen  $\text{CH}_2/\text{CF}_2$  Verhältnis ist allein weder in der Wirbelschicht noch im Rührbett für die Pyrolyse geeignet, da es die Reaktoren, vor allem die Wirbelschicht, zusetzt und im Verschnitt die Ausbeute an Monomer aus anderen Polymeren negativ beeinflussen kann.

Der Graphitanteil aus dem Graphitcompound belegt den Rührkessel inklusive des Bettmaterials aus Zirkonoxid wie in Abbildung 101 und bietet so eine große Kontaktfläche zum Reaktionsgas. Bei den erhöhten Kontaktzeiten kommt es zu Terminierungsreaktionen von DFC mit dem Kohlenstoff nach Fock [22], was die Ausbeute negativ beeinflusst. Dieser Effekt tritt in der Wirbelschicht nicht auf, da der Graphit direkt aus der Reaktionszone ausgeblasen wird und somit weder ausreichende Kontaktflächen noch Zeiten bieten.



**Abbildung 101** Links: maximale Ausbeuten: mikrowellengeheizte Wirbelschicht im Vergleich zum Rührbett unter Dampf, Rechts: Graphitablagerungen auf die  $\text{ZrO}_2$  Kugeln im Rührbett.

#### 17.1.4 Temperatur

Unter  $580^\circ\text{C}$  kommt es zu keiner quantitativen technisch nutzbaren Zersetzung der meisten Fluorpolymer. Im Bereich von  $580^\circ\text{C}$  bis  $650^\circ\text{C}$  ist die Zersetzung für die perfluorierten Polymere stabil. Teilfluorierte Polymere zersetzen sich nur unvollständig. Oberhalb von  $650^\circ\text{C}$  steigt die Menge an Nebenprodukten, gerade unter Dampf. Die genauen Einflüsse sind in der Diskussion der Versuchskampagnen aufgeführt.

Grundsätzlich ist der Rührbettreaktor in der Lage, auch bei niedrigeren Temperaturen zu arbeiten, da die Gefahr des Verbackens und damit der Ausfall des Reaktors nicht besteht.

#### 17.1.5 Atmosphäre

Dampf wirkt gerade in der Wirbelschicht stabilisierend und ermöglicht aufgrund der höheren Wärmekapazität einen höheren Anlagendurchsatz. Im Rührkessel entsteht unter Dampf ein höherer qualitativer und quantitativer Anteil an Nebenprodukten, auch bei niedrigeren Temperaturen. Dies liegt zum Einen an der gegenüber der Feststoffphase reduzierten Temperatur in der Wirbelschicht, zum Anderen an der hohen Verweilzeit im Rührbett.

Argon wird in der Technikumsanlage nur zum Anfahren der Anlage (Inertisierung) und dem Betrieb des Jets bei der Wirbelschicht oder des Fallrohres beim Rührkessel benötigt. Ein Einfluss der Verdünnung auf die Ausbeuten bei Produktkonzentrationen von mehr als 30 Vol% kann nicht mit Sicherheit ausgeschlossen werden, weshalb für den industriellen Betrieb der Anlage Alternativen diskutiert werden müssen. Ein hoher Anteil an Argon bedingt einen hohen Verlust an Wertprodukt, da Argon in der Destillation schwer aus dem Produktgasstrom abzutrennen ist. Argon kann theoretisch

durch andere Gase, wie z.B. F22 oder F116, die aus der Produktion verfügbar sind, sich in der Destillation abtrennen lassen und chemisch weitgehend inert sind, ersetzt werden. Das chemisch inerte Verhalten der alternativen Stoffe sollte in einer Versuchskampagne noch überprüft werden.

#### 17.1.6 Wärmeeintrag

Im Vergleich des Wärmeeintrages hat die Volumenheizung des Ofeninventars durch Mikrowellen einen eindeutigen Vorteil, wie im Kapitel **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.** im Vergleich der Wirbelschichtreaktoren diskutiert wird.

Das Fluidisiergas ist kälter als das Ofeninventar, wodurch die Monomere des am Ofeninventar zersetzten Polymers im Fluidisiergas gequenscht werden und so die Weiterreaktion unterdrückt wird.

Der schlechte Wärmeeintrag in die Wirbelschicht über die Reaktorwand wird zusätzlich umgangen. Dies erhöht die möglichen Raum-Zeit-Ausbeuten, ermöglicht ein schnelles Eingreifen in die Prozessführung und macht die Wirbelschicht robuster gegen zur Verklebung neigenden Polymeren wie THV und ETFE.

#### 17.1.7 Partikelgröße

Die Partikelgröße des Eduktes hat ebenfalls einen Einfluss auf die Produktgaszusammensetzung. Größere Partikel ermöglichen aufgrund der längeren Verweilzeit im Reaktor länger-kettige Verbindungen und neigen zum Verkleben der Wirbelschicht. Da das in diesem Projekt verwendete Förder- und Dosiersystem nur eine enge Partikelgrößenverteilung von ca. 200 µm bis 1200 µm zulässt, ist diese Abhängigkeit nicht untersucht worden. Um die Reaktionskinetik nicht zu stark zu beeinflussen, wird für den industriellen Prozess geraten, eine eventuell aufwendigere Konfektionierung in Kauf zu nehmen um eine entsprechende Partikelgrößenverteilung zur Verfügung zu stellen.

#### 17.1.8 Quenschen

Das Einfrieren des thermodynamischen Gleichgewichtes des Reaktorabgases hat sich bei allen Edukten als vorteilhaft erwiesen. Die zwangsweise entstehende HF wird entfernt, Repolymerisation unterdrückt, Flugstaub des Compounds oder unzersetztes Polymer ebenfalls überwiegend abgetrennt.

Bei Dampfbetrieb wird das Produktgas in der Quensche durch die Kondensation des Dampfes direkt aufkonzentriert.

## 17.2 Werkstoffwahl

Die metallischen Teile der Wirbelschichtreaktoren sind in 1.4571 ausgeführt. Es konnten keine Korrosionsschäden beobachtet werden. Der Abrieb durch SiC ist nicht messbar gewesen. Die einzigen leichten Korrosionsspuren ergaben sich in Abbildung 102 im Quenschenbereich, in dem die trockene HF mit Wasser in Kontakt gekommen ist. Diese Korrosionsspuren haben sich während des Projektes nicht verändert. In der Quensche selbst und ihren angrenzenden Rohrleitungen sind keine Korrosionsspuren nachweisbar. Es wurde zum Vergleich ein ferritischer Edelstahl in den Quenschenbereich eingebaut. Dieser wies nach einigen Versuchszyklen Rostspuren auf.

Das im Technikumsmaßstab verwendete Quarzglas als Mikrowellenreaktor ist nicht durch die HF sichtbar angegriffen worden. Es wurden ebenfalls keine relevanten Abrasionsspuren durch das SiC festgestellt. Allerdings musste das Glas mehrfach gewechselt werden, da vornehmlich teilfluorierte Polymere starke Anhaftungen hinterließen.

Der Rührkessel wurde in 1.4828 ausgelegt um der stärkeren mechanischen Belastung bei hohen Temperaturen Rechnung zu tragen. Es sind keine Verformungen am Behälter und dem Siebboden

nachzuweisen. Im regulären Betrieb sind auch keine Korrosionsspuren nach den Feststoffversuchen zuerkennen gewesen, nur nach der Pyrolyse von PPVE-2 waren deutliche Rostspuren zu erkennen. Der Rührer wurde aufgrund von Lieferfristen in 1.4301 gebaut. Dieser ist im Bereich des Kugelkontaktes abrasiv angegriffen und sollte daher auch aus einem hitzebeständigen oder hochwarmfesten Stahl gebaut werden. Als Ofeninventar für den Rührkessel hat sich Zirkonoxid bewährt, es hat sich nicht messbar verändert. Es hat sich nach einigen Versuchen eine dünne Graphitschicht auf den Kugeln ausgebildet.



Abbildung 102 Links: Rostspuren nach dem Betrieb mit PPVE-2; rechts: Korrosionsspuren am Quenschenübergang

Für die Mikrowellenwirbelschicht ist ein 1.4571 ausreichend, da die Wände relativ kalt gelassen werden können. Für den Rührkessel muss aufgrund der mechanischen Belastung von Rührer, Kessel und Siebboden ein hochwarmfester Stahl wie der 1.4828 verwendet werden. Dies ist auch für eine konventionelle Wirbelschicht zu empfehlen, da hier durch den Wärmeeintrag über die Reaktorwand die Materialbelastung wesentlich höher ist als im Vergleich zur Mikrowellen beheizten Wirbelschicht.

### 17.3 Abschließende Bewertung der Wirbelschicht im Vergleich zum Rührkessel mit Hilfe einer Decision Matrix

Die Decision Matrix ist als Werkzeug gedacht, die im Projekt generierten Daten gewichtet zu bewerten und einer einfachen Entscheidungsfindung für die Verfahrensauswahl zuzuführen. Dazu wurden Faktoren erstellt, die einen Einfluss auf die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens haben. Diese wurden in zwei Gruppen aufgeteilt Cost-Based-Factors und Performance-Based-Factors. Die Wichtigkeit der Faktoren wird durch Multiplikatoren von 1 bis 10 beschrieben, die den einzelnen Faktoren zugeordnet werden. Die 6 Verfahrens- bzw. Reaktortypen, Mikrowellenwirbelschicht, konventionelle Wirbelschicht und Rührbettreaktor jeweils unter Inertgas oder Wasserdampf, werden nun in mit den Noten 0,1,3 und 9 (beste) für jeden Faktor bewertet. Mit dem Multiplikator des Faktors ergibt sich eine Punktzahl des Verfahrens für diesen Faktor. Die Summe aller Punktzahlen des Verfahrens ergibt einen Endwert, der mit sich mit denen der anderen Verfahren vergleichen lässt. Das Verfahren mit den meisten Punkten ist das günstigste Verfahren.

Die für die Decision Matrix aus den Projektdaten ermittelten Werte ermöglichen den Vergleich der Technikumsanlagen untereinander. Es sind keine Daten, die für eine Scale Up benutzt werden können:

- Aufgrund von Kondensationsproblemen im Eichgas für das GC und der Empfindlichkeit des Wärmeleitfähigkeitsdetektors ist die Konzentration der Wertprodukte im Reaktorabgas auf den Bereich von 20 Vol% (Eichgas), maximal 30 Vol% (Sensor) begrenzt gewesen. Diese Parameter müssen im Produktionsmaßstab weit überschritten werden.

- Es konnte nicht für jedes Edukt in jedem Reaktor eine Parameterstudie zur Prozessoptimierung durchgeführt werden. Es ist davon auszugehen, dass die vorliegenden Daten nicht die Optima darstellen.
- Die zur Bewertung herangezogenen Daten wurden größtenteils reproduziert, die Reproduktionsanzahl erreichte aber nie eine statistische Belastbarkeit.
- Energetische Abschätzungen basieren auf den an der nicht optimierten Technikumsanlage erlangten Werten.

Um die Bewertungen transparent zu gestalten wurden Gültigkeitsbereiche für die Noten für jeden Faktor definiert. Diese Bewertungsbereiche wurden in einem ersten Tabellenblatt im Tabellenkalkulationsprogramm hinterlegt. In einem zweiten Tabellenblatt wurden die aus dem Projekt gewonnenen konkreten Informationen und Versuchsergebnisse eingetragen. Diese Daten wurden dann über die Bewertungsbereiche einer Benotung zugeführt, welche wiederum in der obersten Ebene, in der Decision Matrix, der Auswertung zugeführt wurde. Das Schema ist in Abbildung 103 dargestellt.

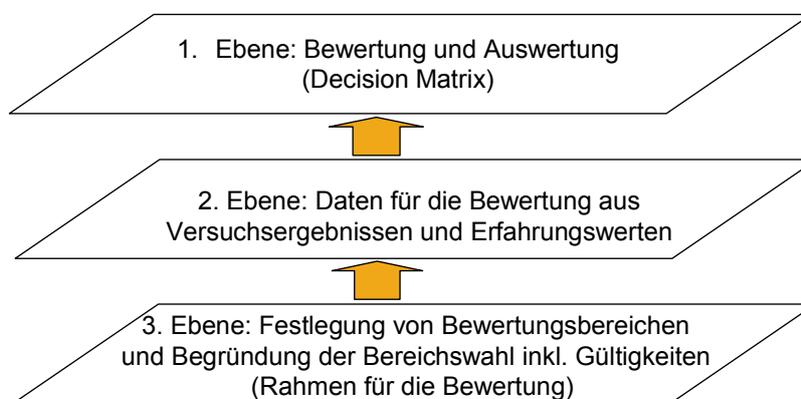


Abbildung 103 Schema der Datenaufbereitung zur Erstellung der Decision Matrix

### 17.3.1 Festlegung der Bewertungsbereiche: Ebene 3

Um die Bewertungen zu den einzelnen Reaktortypen nachvollziehbar zu begründen, wurden zunächst für die grundlegenden Prozessparameter Gültigkeitsbereiche festgelegt, aus denen dann die Grenzen für die Bewertungsbereiche ermittelt wurden (Tabelle 9).

Tabelle 9 Gültigkeitsbereiche für die Einteilung der Bewertungsbereiche

	WS	RK
Temperatur	600 - 700°C	590 - 680°C
Verweilzeit Schüttung	0,11 - 0,6 s	0,3 - 2,1 s
Verdünnung	> 65 Vol%	> 77 Vol%
Max. Anlagendurchsatz	7,5 g/min	8,7 g/min

Die Tabelle 10 zeigt die 3. Ebene mit der Festlegung der Bewertungsbereiche. Folgende Anmerkungen zu der Auswahl der Bewertungsbereiche sind zu treffen:

**Investment Heating Source:** Die Kosten sind als Investition getrennt aufgeführt, da die Wirbelschichtanlagen sich nur darin unterscheiden und der Anteil der Investition gegenüber der Gesamtinvestition mit < 5% sehr gering ist und somit in der Bewertung keinen Einfluss gehabt hätte.

**Supply material Costs:** Alle benötigten Supply Materials (Ofeninventar, Reagenzien) sind in industriellen Mengen verfügbar.

**Specific Energy Consumption:** Berücksichtigt wurden die Energiezufuhr in den Reaktor im stationären Betrieb (Mikrowelle oder Heizleiter) und Energieübergang auf den Gasstrom im LuVo. Alle anderen benötigten Energiequellen sind bei jedem Reaktortyp und Atmosphäre gleich. Eine Belastung der Energiebilanz durch die notwendige destillative Aufreinigung des Produktes wird unter "plant integration to monomer modul" berücksichtigt.

Die ermittelten Werte haben durch die möglichst variable Gestaltung der Versuchsanlage und den damit verbundenen Ungenauigkeiten in der Bestimmung der Leistungsabgabe der Wärmeenergiequellen nur tendenzielle Aussagekraft und geben keine optimierten, scale-up fähigen Daten wieder. Vor allem, da die Maximaltemperaturen der konventionellen Wirbelschicht durch Luvo-Leistung und Wärmeübergang der Heizleiter technisch begrenzt waren.

**Operational Costs:** Diese bestehen hauptsächlich aus Personalkosten, welche für die Pilotanlage höher anzusetzen sind als für eine vollautomatisierte Produktionsanlage.

**Yield, Selectivity, Conversion Rate:** Zur Bestimmung eines repräsentativen Durchschnittes mit möglichst breiter Datenbasis dieser reaktionstechnischen Kenngrößen wurden alle Versuche, in denen als Polymer reines PTFE verwendet wurde, herangezogen. Dies waren: TFR1105, TF4215 und Telomerstaub.

**Space-Time-Yield:** Die Verweilzeit ist in der Wirbelschicht auf den Bereich des expandierten Wirbelbettes, im Rührkessel auf den Bereich der Kugelschüttung bezogen (Kapitel **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.**). Dies führt zu einer Ungenauigkeit bei den Rührbettversuchen, da die Produkte und Edukte konstruktionsbedingt länger im heißen Bereich verbleiben (Verweilzeit Reaktor).

Die max. Absolutwerte des Produktstromes im Rührkessel wurden in einem Mischversuch, Umschalten von Ar auf Dampf, ermittelt. Da sich die in den einzelnen Regimen gemessenen Werte nicht signifikant unterschieden, ist der Versuch insgesamt bilanziert worden. Dadurch können leichtere Abweichungen (ca. 2-3%) entstehen.

Bei den konventionellen Versuchen mit Dampf wurde aufgrund des limitierten Wärmeübergangs in den Reaktor nicht genügend Energie in den Gasstrom eingebracht. Die Endtemperatur im Reaktor liegt 100 K niedriger als im Versuch zum Maximaldurchsatz unter Argon.

Die Fördereinheit hat den Versuch zum maximalen Anlagendurchsatz im Rührkessel begrenzt. Der Reaktor hat sich bei maximal möglicher Förderleitung temperaturstabil verhalten.

**Flexibility for raw materials:** Bezogen auf FEP, PTFE, Compound, PFA, ETFE, THV, und Telomerstaub. Die flüssigen fluorierten Verbindungen werden aufgrund der schlechten allgemeinen Prognose zur Monomergewinnung nicht berücksichtigt. Die Beurteilung erfolgt hinsichtlich Ablagerungen und sonstigen Betriebsstörungen. Reaktionstechnische Kenngrößen und der Aufwand der Konditionierung sind eigene Unterpunkte und werden gesondert betrachtet.

**Flexibility for product selectivity:** Beschreibt die Möglichkeit, die Produktgaszusammensetzung durch Änderung der Prozessparameter zu beeinflussen, um bestimmte Monomere gezielt gewinnen zu können.

**Tabelle 10** Gültigkeitsbereiche für die Einteilung der Bewertungsbereiche

	Decision Factors	Rating of Importance	Values
<b>Cost based factors</b>	<b>Investment</b>	8	9 = einfacher Rohrreaktor mit Eduktdosierung ohne weitere periphere Komponenten; 3 = Rührkessel mit Eduktdosierung und Quenschle; 1 = Wirbelschicht mit Eduktdosierung und Quenschle; 0 = Reaktorkaskade
	<b>Investment heating source</b>	3	3 < 5% Gesamtinvest; 1 < 2,5% Gesamtinvest; 0 < 1% Gesamtinvest
	<b>Raw material conditioning</b>	4	9 = keine Konditionierung notwendig; 3 = Häckslen, Größe hat keinen Einfluss auf die Produktcharakteristik des Reaktors; 1 = für Förderung mittels Schnecke und Ausbeute ( $d < 1\text{mm}$ ); 0 = für Schnecken- und pneumatischer Förderung, Ausbeute ( $63\mu\text{m} < d < 1\text{mm}$ )
	<b>Supply Material cost/ availability</b>	5	9 = kein Supply Material notwendig; 3 = geringe Verluste des Supply Materials durch z.B. Verschleiß; 1 = höhere bis hohe Verluste (schlecht separierbar) / mittlere Beschaffungskosten; 0 = Totalverlust Supply
	<b>Specific Energy Consumption [J/g Product]</b>	8	9 > 10000 J/g; 3 > 20000 J/g; 1 > 30000 J/g; 0 > 40000 J/g
	<b>Est. Maintenance costs [e]</b>	6	3 = Austausch weniger Teile (max. mittlere Kosten) entsprechend Wartungsintervall; 1 = Austausch von Verschleißteilen auch außerhalb regulärem Intervall möglich; 0 = Erhöhung Wartungsintervall auf > 2 pro Jahr
	<b>Est. Operational costs [€]</b>	6	9 = voll automatisiert, Überwachung nur über Leitwarte; 3 = temporärer Personalaufwand für Konditionierung Edukt und Reaktorbetrieb; 1 = permanenter Personalaufwand für Konditionierung Edukt und Reaktor, 1 Mann; 0 = keine Automatisierung möglich, Personalbedarf > 2 Mann
	<b>Yield TFE/HFP/c-C4F8</b>	8	>90=9; >80=3; >70=1; <70=0
	<b>Selectivity TFE/HFP/c-C4F8</b>	7	>90=9; >80=3; >70=1; <70=0
	<b>STY TFE/HFP/c-C4F8 [g/(min*dm³)]</b>	5	>21=9; >14=3; >7=1; <7=0
	<b>Conversion rate</b>	8	>90=9; >80=3; >70=1; <70=0
<b>Performance based factors</b>	<b>Flexibility for raw materials</b>	10	9 = alle teil- / perfluorierten Edukte und Compounds in jedem Verschnitt; 6 = alle perfluorierten Festedukte und Compounds, Teilfluorierte < 66vol% 3 = alle perfluorierten Festedukte und Compounds, Teilfluorierte < 33vol%; 1 = alle perfluorierten Festedukte und Compounds, keine teilfluorierten; 0 = nur perfluorierten Festedukte außer Ether und Compounds möglich
	<b>Flexibility for product selectivity</b>	2	9 = sehr flexibel, Produktgaszusammensetzung schnell angepaßt; 3 = flexibel, nicht alle Prozessparameter können variiert werden, 1 = Prozessfenster eingeschränkt, nur wenige Parameter regelbar; 0 = starrer Prozess, kaum Einflussmöglichkeiten, äußerst träge
	<b>Plant complexity</b>	7	9 = nur einfacher Reaktor notwendig; 3 = Reaktor mit einfacher Nachbehandlung, 1 = komplizierter Reaktor mit aufwendiger Nachbehandlung; 0 = Reaktorkaskade mit Nachbehandlung
	<b>residual removal</b>	6	9 = Rückstände und Hilfsmittel werden in Produktaufbereitung mit abgetrennt; 3 = Abtrennung im Betrieb über einfache Zusatzeinrichtungen; 1 = Abtrennung im Betrieb nur durch Aufwand, beeinflusst Ausbeute; 0 = nur durch stilllegen der Anlage können Rückstände entfernt werden
	<b>Plant availability / reliability of process</b>	8	9 = dauerhaft störungsfreier Prozess; 3 = seltene Störungen, nur durch unvorhersehbare Ereignisse; 1 = gelegentliche Störungen durch z.B. schwankende Eduktparameter; 0 = permanent störanfällig
	<b>Scale up risks</b>	7	9 = kaum, da Reaktion und Reaktor überdurchschnittlich einfach; 3 = normal, Reaktionen, Reaktorkenndaten, Bilanzen gut beschrieben; 1 = hoch, da komplizierte Prozessführung schwer zu übertragen ist; 0 = unwägbare, da komplett neuer Reaktortyp
	<b>Operational Permits</b>	6	9 = die des Monomerbetriebes sind übertragbar; 3 = wenige zusätzliche müssen beachtet werden; 1 = zu beachtende Regelungen beeinflussen Teile des bestehenden Regelwerks; 0 = für die Anlage muss ein komplett neues Regelwerk erstellt werden
	<b>Plant integration to Monomer Module</b>	2	9 = kann direkt angeschlossen werden; 3 = geringe Modifikationen an Destillation notwendig; 1 = aufwendiger Anschluss, Prozessführung der Aufbereitung wird beeinflusst; 0 = Neubau Monomeraufbereitung notwendig

**Residual Removal:** Beschreibt den Aufwand, Rückstände aus der Anlage während des Betriebes zu Entfernen. Entnahme der Compounds und Pyrolyserückstände sollen aus dem Reaktor, Nebenprodukte in der bestehenden Destillation abgetrennt werden.

**Plant availability / reliability of process:** Da in den Wirbelschichttechnikumsanlagen aus physikalischen Gründen mit Quarzrohren gearbeitet wird, sind die Betrachtungen nicht auf Laboranlagen sondern auf industrietaugliche Stahlreaktoren bezogen.

### 17.3.2 Datenbasis und Begründung der Bewertungen: Ebene 2

Die so festgelegten Bewertungsbereiche wurden anschließend mit der aus dem Projekt ermittelten Datenbasis gefüllt. Die Daten sind in Tabelle 11 aufgelistet.

Weiterführende Erklärungen zur Datenbasis:

**Specific Energy Consumption:** Inertgase haben aufgrund der gegenüber Wasserdampf geringen Wärmekapazität und dem fehlenden Phasenübergang eindeutig energetische Vorteile (ca. 1/6 Mikrowellenleistung weniger bei vergleichbaren Temperaturen). Wasser muss für die Fluidisierung verdampft werden und wird in der Quensche kondensiert. Neben der aufzubringenden Verdampfungsenthalpie muss aufgrund der hohen Wärmekapazität von Wasser auch ein höherer Kühlaufwand (Kühlung auf 30°C) in der Quensche erfolgen. Allerdings kann unter Wasserdampf ein wesentlich höherer Anlagendurchsatz gefahren werden. Deshalb sind die spezifischen Energiekosten im Dampfbetrieb geringer gegenüber Argon-Betrieb.

**Maintenance Costs:** Wartung von Mikrowellenreaktoren erfolgt einmal im Betriebsjahr. Ein Austausch der Magnetronröhren muss je nach Güte alle 1-2 Jahre erfolgen. Von Mikrowellenherstellern wird eine industrieübliche Verfügbarkeit der Geräte garantiert.

**Operational Permits:** Für Mikrowellenerwärmungsanlagen sind zusätzlich zu den üblichen Vorschriften der Fluorchemie die Regelwerke nach VDE 0721 Teil 911 8.95 (IEC 519-1); VDE 0721 Teil 6 8.97 Entwurf; EN 60519-6 einzuhalten.



Tabelle 11 2. Ebene: Datenbasis zur Bewertung

Decision Factors		microwave heated fluidised bed	conventional heated fluidised bed	Inert (A4)	Steam	Inert (A4)	Steam
Investment							
Investment heating source							
Raw material conditioning							
Supply Material costs/availability							
Specific Energy Consumption [MJ/Produkt]							
Maintenance costs [€]							
Operational costs [€]							
Yield							
TFEHP/C4F8							
Selectivity							
TFEHP/C4F8							
STY							
TFEHP/C4F8							
Conversion rate							
Flexibility for raw materials							
Flexibility for product selectivity							
Plant complexity							
residual							
Plant availability/reliability of process							
Scale up risks							
Operational Permits							
Integration to Monomer Module							
Anschluss an bestehende Anlage (bei sonstigen Edukten) nur von Anteil und Art inertgas abhängig							

### 17.3.3 Decision Matrix: Benotung und Auswertung der Daten

In Ebene 1 werden die in Ebene 2 hinterlegten Daten mittels des Bewertungsbereichs aus Ebene 3 entsprechend ausgewertet. Das Ergebnis ist ein Tabelle 12 aufgezeigt.

Als bestes haben die Rührbettverfahren abgeschnitten. Die inerte Verfahrensvariante leicht von dem Dampf rührbett. Es folgt mit mittlerem Abstand von 42 Bewertungspunkten die Mikrowellen gestützte Dampf wirbelschicht. Das mit Argon betriebene Pendant folgt mit deutlichem Abstand (130 Bewertungspunkte) bevor die beiden konventionellen Wirbelschichten auf den letzten Plätzen folgen.

Bei den Wirbelschichtverfahren liegen die Dampf betriebenen Reaktoren vorne, im Rührkessel liegen beide Varianten gleich auf. Die Mikrowellen beheizten Wirbelschichtreaktoren erhalten bei den reaktortechnischen Kenngrößen nahezu komplett bessere Bewertungen, teils dramatisch, als die Rührbettreaktoren. Dies zeigt sich, wenn man die cost based factors separat auswertet. Danach erhält die Mikrowellenwirbelschicht unter Dampf mit 68 Bewertungspunkten Abstand die beste Bewertung. Gefolgt von den Rührbettverfahren und der inert betriebenen Mikrowellenwirbelschicht. Ein weiterer entscheidender Vorteil dieser beiden Verfahren gegenüber dem konventionell beheizten Wirbelbett ist der im Labormaßstab um den Faktor 4 günstigere spezifische Energieverbrauch von 16 bzw. 18 kJ/g gegenüber 66 kJ/g. An der Platzierung der konventionellen Wirbelschicht als letzte ändert sich auch unter den cost based factors nichts.

Tabelle 12 1. Ebene: Auswertung der Daten durch Benotung der Werte.

Decision Matrix								
	Type	microwave heated fluidised bed		conventional heated fluidised bed		mechanically stirred bed (stirring vessel)		
		Inert (Ar)	Steam	Inert (Ar)	Steam	Inert (Ar)	Steam	
Decision Factors	Rating of Importance	Valid: 0,1,3,(6),9; 0=bad, 9=good						
Cost based factors	Return on invest	10						
	Investment	8	1	1	1	1	3	3
	Investment heating source	3	1	1	3	3	3	3
	Raw material conditioning	4	0	0	0	0	1	1
	Supply Material cost/availability	5	1	3	1	3	1	3
	Specific Energy Consumption	8	1	9	0	0	9	9
	Est. Maintenance costs	6	3	3	3	3	1	1
	Est. Operational costs	6	1	1	1	1	1	1
	Yield TFE/HFP/c-C4F8	8	1	3	0	0	1	1
	Selectivity TFE/HFP/c-C4F8	7	3	9	1	9	0	3
	STY TFE/HFP/c-C4F8	5	3	9	3	3	1	1
	Conversion rate	8	9	3	3	0	9	3
	<b>total cost based</b>	164	278	92	134	211	194	
Performance based factors	Flexibility for raw materials	10	3	3	1	1	6	6
	Flexibility for product selectivity	2	1	3	1	3	1	1
	Plant complexity	7	1	1	1	1	3	3
	residual removal	6	1	1	3	3	3	3
	Plant availability / reliability of process	8	3	3	0	1	9	9
	Scale up risks	7	1	1	1	1	3	3
	Operational Permits	6	1	1	3	3	3	3
	Plant integration to Monomer Module	2	3	9	3	9	3	9
	<b>Total:</b>	252	382	160	226	429	424	
	<b>rating result</b>	4	3	6	5	1	2	

Der eindeutige Vorteil der Rührbettverfahren liegt in den performance based factors, in denen allgemeine Aussagen über die Anlage wie Zuverlässigkeit, Scale-Up Risiken, Verfügbarkeiten,

Flexibilität zusammengefasst sind. Das robuste und einfacher zu skalierende und zu beschickende Rührbett schneidet hier wesentlich besser ab.

Da die performance based factors auf der Extrapolation von Erfahrungswerten aus dem Betrieb der Technikumsanlage basieren und somit als „weiche“, nicht mit Daten zu hinterlegende Bewertungen gelten, ist bei der Entscheidung für einen Reaktortyp die Risikobereitschaft des Investors hinsichtlich der Zuverlässigkeit des Reaktors entscheidend. Die Wahl stellt sich zwischen Rührbett als zuverlässigstem und technisch robustestem Reaktor mit den geringsten Scale Up Risiken und der Mikrowellenwirbelschicht mit den besten reaktionstechnischen Kenndaten aber dem größeren Zuverlässigkeits- und Entwicklungsrisiko. Da in einem Chemieverbund Wasserdampf zu Verfügung steht und ein Inertgas oder als Alternative dazu zur Verfügung stehendes, flüchtige Perfluoralkan zum pneumatischen Transport gebraucht wird, ist die Entscheidung zwischen Dampf oder Inertgas erst an zweiter Stelle zu treffen.

Der Return on Invest konnte noch nicht bestimmt werden, da die Daten der Rücklaufquoten der Fluorpolymer verarbeitenden Firmen noch nicht vollständig sind.

## 17.4 Zusammenfassung der Ergebnisse aus der Bewertungsmatrix

Es wurde eine Bewertungsmatrix für die drei untersuchten Technologien (Mikrowellen beheiztes Wirbelbett, konventionell beheiztes Wirbelbett sowie Rührbett) entwickelt. Als Kriterien wurden kostenrelevante Faktoren (Investition, Return on Invest, spezifischer Energieverbrauch, Ausbeute, Selektivität sowie laufende Produktionskosten, Reparaturaufwand) und Performance relevanten Faktoren (Flexibilität Einsatzstoff, Anlagenkomplexität, -verfügbarkeit, Ausschleusen von Rückständen, Scale up Risiken, Integration in die bestehende Monomeranlage) verwendet, siehe Tabelle unten, linke Spalte „Decision Factors“. Bei jedem Verfahren wurden dann noch zwischen Inertfahrweise (Argon) und mit Wasserdampf unterschieden.

Die Analyse ergab eine Präferenz für den Rührbettreaktor, gefolgt von dem Mikrowellen (MW) - beheizten Wirbelbett, wobei der Unterschied der mit Wasserdampf betriebenen Varianten relativ gering ist. Entscheidender Vorteil dieser beiden Verfahren gegenüber dem konventionell beheizten Wirbelbett ist der im Labormaßstab um den Faktor 4 günstigere spezifische Energieverbrauch von 16 bzw. 18 kJ/g gegenüber 66 kJ/g.

Die Stärken des Rührbetts liegen hauptsächlich in der einfacheren und robusteren Konstruktion verbunden mit Vorteilen bei der Produktaufgabe. Es wird deshalb der Rührbett und als Alternative das MW-beheiztes Wirbelbett mit Wasserdampf in der Projektierung für die Pilotanlage favorisiert.

## 18 Energetische, wirtschaftliche und ökologische Bewertung hinsichtlich eines großtechnischen Einsatzes der Technologie

Die umweltgerechte Entsorgung von Fluorpolymeren ist durch die besonderen physikalischen und thermischen Eigenschaften beschränkt. Die thermische Verwertung (Energiegewinnung) in Verbrennungsanlagen, MHKW und dergl. ist wegen der Korrosivität des entstehenden Fluorwasserstoffs nur in besonders ausgerüsteten Anlagen möglich und wird deshalb nur in sehr geringer Verdünnung (< 5%) praktiziert. Anders als bei Polyolefinen macht bei Fluorpolymeren die energetische Nutzung prinzipiell aufgrund der langen Wertschöpfungskette und der notwendigen Entsorgung von Chlor-haltigen Nebenprodukten wenig Sinn.

Das bei Standardkunststoffen übliche werkstoffliche (mechanische) Recycling von sortenreinen Materialien ist bei Fluorkunststoffen nur in geringerem Umfang möglich, z.B. bei Fluorthermoplasten (primäres Recycling) sowie bei der Sinterung von Suspensions - PTFE zu RAM Ware, beim Molekulargewichtsabbau durch thermische Behandlung oder e- oder  $\gamma$ -Strahlenabbau zu Mikropulver (sekundäres Recycling), siehe Abbildung 104.

Der Großteil der Verarbeitungsabfälle wird derzeit nicht wiederverwendet sondern deponiert. Durch die jüngste Verschärfung der EU-Deponieverordnung ist allerdings diese Art der Entsorgung für Gewerbeabfälle nur noch in Sondermülldeponien möglich, bzw. muss aufwändig thermisch entsorgt werden. Dies betrifft sowohl die Prozessabfälle bei der Fluorpolymer-Herstellung als auch bei der Herstellung der Halbzeuge bzw. Endprodukte. Die thermische Entsorgung ist aufwändig und deshalb teuer, die spezifischen Verbrennungskosten liegen zwischen 0,5 – 1 €/kg Fluorkunststoff.

Erst recht existiert kein etablierter Entsorgungsweg für gebrauchte Fluorkunststoffe, sofern diese überhaupt getrennt werden. Die vorliegende Studie hat sich nur mit sortenreinen, nicht verunreinigten Einsatzmaterialien beschäftigt.

Ein vollständiges EoL (End-of-Life) Konzept für Fluorkunststoffe existiert bis jetzt nicht. Der weltweite Verbrauch an vollfluorierten Fluorkunststoffen (ohne Dispersionen) liegt bei etwa 60.000 to/a, in Europa bei etwa 19.000 to/a. Schätzungsweise fallen bei der Verarbeitung im Mittel etwa 10% als sortenreiner Abfall an, der für das Recycling überhaupt in Frage kommt.

Der Anteil, der derzeit beim primären und sekundären Recycling verwendet wird, ist nicht bekannt. Er dürfte aber höchstens bei einigen 100 Tonnen liegen. Das bedeutet, dass ein Großteil der Fluorkunststoffe, die bei der Verarbeitung als Abfall anfallen, derzeit deponiert wird.

Im Zuge der oben bereits erwähnten neuen EU Deponieverordnungen zum Siedlungsabfall und Gewerbeabfall, wird durch den Gesetzgeber diese Art der Entsorgung erschwert und macht das Recycling mittelfristig aus Kosten- und Umweltgründen zu einer attraktiven Alternative.

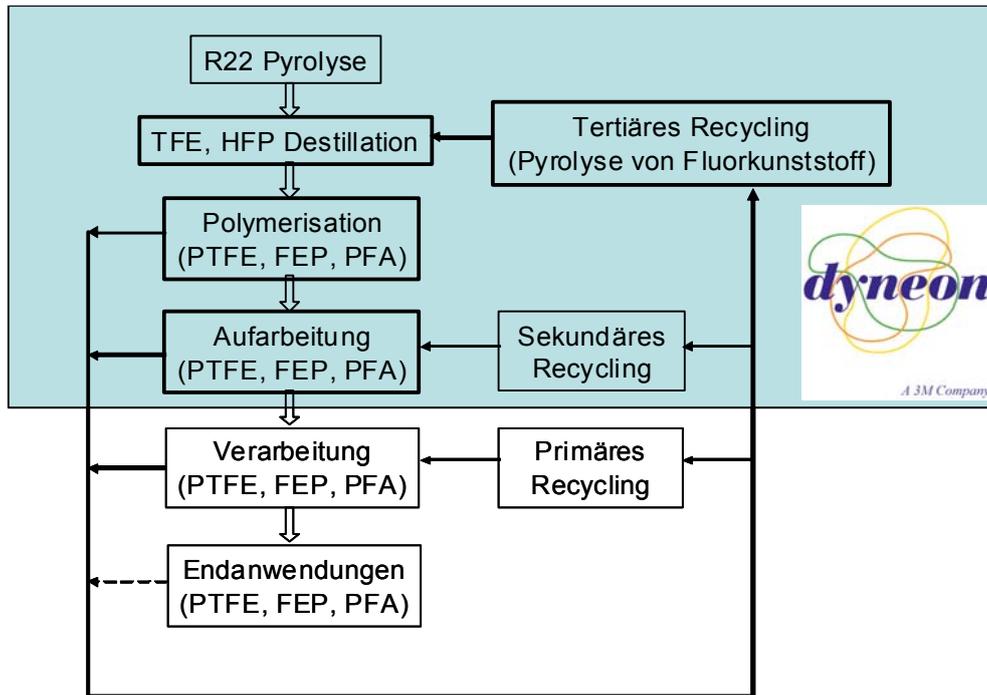


Abbildung 104 Recyclingwege für Fluorkunststoffe.

In dem vorliegenden DBU-Projekt wurden geeignete Verfahren zum rohstofflichen Recycling (tertiäres Recycling) untersucht. Die Berechtigung für das werkstoffliche Recycling (primäres und sekundäres Recycling, siehe oben) wurden dabei nicht in Frage gestellt. Vielmehr greifen die drei Recyclingwege an verschiedenen Stellen der Wertschöpfungskette an und tragen so zum Life Cycle Management für Fluorkunststoffe bei.

Die Rückführung zu den Monomeren (TFE, HFP) gelingt bei den vollfluorierten Polymeren mit Ausbeuten > 90%, wasserstoffhaltige und chlorierte Zwischenprodukte, die bei der konventionellen Herstellung aus R22 (Chlordifluormethan) wieder aufwändig abgetrennt werden müssen, spielen keine Rolle.

Der Vorteil des vorliegenden Konzepts liegt auch darin, dass die Pyrolyse der Fluorkunststoffe modular in die bestehende Monomeranlage von Dyneon eingebunden werden kann und die bestehende Pyrolyse von R22 ergänzt. Die Verwendung der bestehenden TFE/HFP Destillation mit ihren Skaleneffekten ist aus Kostengründen unverzichtbar.

Unter folgenden Prämissen wurde eine erste grobe Abschätzung der Wirtschaftlichkeit durchgeführt:

- Nominalkapazität, d.h. Summe der verwertbaren Fluoromonomere (TFE, HFP,  $c\text{-C}_4\text{F}_8$ ): 500 to/a
- Investitionssumme: 2 MM€
- Wiedereinsatz von Fluorkunststoffen aus der eigenen Produktion: bis zu 150 to/a
- Rücknahme von sortenreine, vollfluorierten Kunststoffen (PTFE, PTFE –compounds, FEP, PFA) von Kunden: bis zu 350 to/a
- Ausbeute verwertbare Monomere von 85% auf 95% steigend (Lernkurve)
- Es wird davon ausgegangen, dass das Recycling sowohl für die Kunden als auch für Verwerter zu Kosteneinsparungen führt. Die Alternative für die Kunden ist die Abgabe an Sondermülldeponien. In dem verwendeten Rechenmodell ist konservativ davon ausgegangen worden, dass die

Logistikkosten von den Kunden getragen werden. Diese Annahme wurde durch die durchgeführte Kundenbefragung, siehe AP 4.4 unterstützt.

- Kosten für den Betrieb, Reparaturen, Abschreibungen und Steuern wurden im üblichen Rahmen unterstellt.

Die Wirtschaftlichkeit wurde an der Einsparung von R22 festgemacht. Weitere Vorteile wie engere Kundenbindung durch die Kreislaufwirtschaft, positive Darstellung in der Öffentlichkeit, Sustainable Development etc. wurden in der vorliegenden Machbarkeitsstudie nicht bewertet. Dies soll im Rahmen des Pilotbetriebs geklärt werden.

Wirtschaftliche Kennziffern:

- Net present value (NPV): 290 M€ ⇔ 600 M€
- Internal rate of return (IRR): 18% ⇔ 26%
- Payback: 3,7 a ⇔ 4,3 a

Die Kennziffern zeigen, dass selbst für eine relativ kleine Pilotanlage bereits ein Rückfluss auf das eingesetzte Kapital möglich ist. Einen starken Einfluss haben trivialerweise die Höhe der Investitionskosten, die Ausbeuten sowie die Einstandskosten des Fluorkunststoffs. Darüber hinaus ist auch ein gewisses Risiko im Scale up zu aus dem Labormaßstab in Betracht zu ziehen.

## 19 Konzeption einer Pilotanlage und Aufstellung eines Pflichtenheftes

Basisauslegung:

- Kapazität: 500 to/a verwertbare Monomere (TFE, HFP,  $c\text{-C}_4\text{F}_8$ )
- Einsatzstoffe: nur sortenreine vollfluorierte Kunststoffe (PTFE, PTFE –Compounds o. Metallfüller mit > 75% PTFE-Anteil, FEP, PFA)
- Durchsatz: 75 kg/h – 110 kg/h, abhängig vom Einsatzstoff
- Betriebszeit: 6.000 h/a

Offene Punkte, die im nächsten Planungsschritt im Rahmen des Engineering geklärt werden müssen:

- Klassifizierung der Einsatzstoffe (Feuchte, Wassergehalt, Korngröße, Verunreinigungen), ggf. Einrichtungen zum Vortrocknen und zur Zerkleinerung/Mahlung
- Dosierung der Einsatzstoffe
- Geeignete Auswahl des Materials für den Hochtemperaturteil (Reaktor, Einbauten)
- Ausschleusen der Reststoffe
- Hilfsstoffe (Wasserdampf, geeignete Wirbelbettmaterialien SiC, andere)
- Anlagensicherheit und Ausschleusen im Notfall.

## 20 Aktualisierung des Verwertungsplans

In der ersten Ausbaustufe der Pilotanlage sollen bis zu 350 to/a an sortenreinen Abfällen von Fluorkunststoffverarbeitern und bis zu 150 to/a Produktionsabfälle von Dyneon verarbeitet werden. Die Beschränkung erfolgt zunächst produktseitig auf PTFE ohne Dispersionen und PTFE-Glascompounds bzw. PTFE-Kohlecompounds, weil hier aus den Laborversuchen hohe Ausbeuten erhalten wurden. Diese Produktgruppen haben hohe Priorität, weil dafür keine andere sinnvolle Verwertung existiert.

Da das Angebot an recycelbarem Material vermutlich die Kapazität der Pilotanlage überschreitet, soll die Rücknahme zunächst auf Europa, in erster Linie Deutschland und auf Kunden von Dyneon beschränkt werden (vergleiche Abbildung 105).

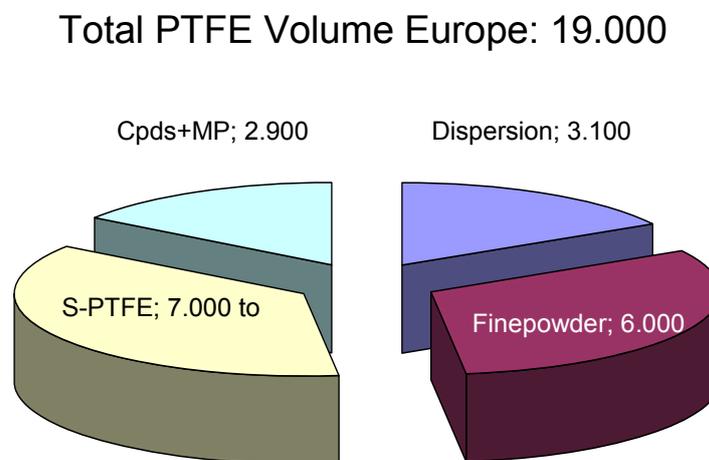


Abbildung 105 1. Verbrauch von PTFE in Europa.

## 21 Konzeption eines Rücknahmenetzwerkes

Für die Konzeptionierung eines Rücknahmenetzwerkes zur Rückgewinnung fluoriierter Monomere aus Reststoffen wurden folgende Punkte berücksichtigt:

- Marktsituation von Fluorpolymerreststoffen
- Kundeninteresse an einem Rücknahmenetzwerk
- Zeithorizont zur Etablierung eines Rücknahmenetzwerkes

Im Folgenden werden die Aktivitäten und Ergebnisse bzw. Erkenntnisse zu den genannten Punkten ausgeführt bevor das Rücknahmekonzept beschrieben wird:

### Marktsituation von Fluorpolymerreststoffen:

Bereits seit einigen Jahren werden Fluorpolymerreststoffe, die bei der Verarbeitung von Fluorpolymeren anfallen, gesammelt und bezüglich ihrer Sortenreinheit getrennt.

Reine PTFE-Reststoffe sind hierbei für die Verarbeiter von besonderem Interesse, weil diese zum Teil einer erneuten Verarbeitung zugeführt werden können, oder von auf diese Materialien spezialisierten Firmen abgenommen werden (sog. „Repro“-Hersteller/primäres Recycling). Insofern haben reine PTFE-Reststoffe also einen wirtschaftlichen Wert für die verarbeitenden Unternehmen, allerdings ist der Markt für „Repro“-Materialien begrenzt.

Im Unterschied dazu können andere Fluorpolymerreststoffe bislang nicht wiederverwendet werden und müssen somit einer Entsorgung zugeführt werden. Bisher werden solche Materialien als „Abfälle“ auf Deponien untergebracht und sind damit für die Fluorpolymerverarbeitenden Betriebe ein zusätzlicher Kostenfaktor, der sich zukünftig noch mit der Umsetzung der EU-Deponieverordnung erhöhen wird.

Aus dieser Marktsituation ergibt sich, dass für ein Rücknahmekonzept insbesondere für die nicht im primären und sekundären Recycling erfassten PTFE-Reststoffe (wie z.B. PTFE-Compounds) ein hohes Interesse besteht.

#### **Kundeninteresse an einem Rücknahmenetzwerk:**

Aus informellen Vorgesprächen mit Kunden der Dyneon GmbH insbesondere aus dem Bereich der mittelständischen Industrie war bereits ein starkes bis sehr starkes Interesse an einem Rücknahmekonzept für Fluorpolymerreststoffe zu erkennen. Um diese qualitativen Aussagen zu quantifizieren wurde ein Fragebogen entwickelt (siehe Abbildung unten) und in den letzten 6 Monaten ausgewählten Kunden der Dyneon GmbH vorgelegt.

#### **Kundenbefragung zur Verfügbarkeit von PTFE-Resten für Recycling-Zwecke**



Sehr geehrter Kunde,

umweltgerechte Entsorgung von Produktionsrückständen bzw. die Rückführung von Wertstoffen in einen geschlossenen Kreislauf wird auch in der Fluorpolymerverarbeitenden Industrie immer wichtiger.

Dyneon ist sich seiner diesbezüglichen Verantwortung bewusst. Deshalb bitten wir Sie, uns anhand des beiliegenden Fragebogens Ihre Einschätzung zur Verfügbarkeit von PTFE-Resten zu geben, die bei Ihnen im Rahmen der Weiterverarbeitung von Fluorpolymeren anfallen.

Selbstverständlich werden Ihre Angaben vollständig anonym behandelt und der Datenschutz wird strengstens eingehalten. Ihre Antworten dienen lediglich der statistischen Auswertung durch die Dyneon GmbH.

Die Beantwortung der Fragen wird ca. fünf Minuten beanspruchen.

Vielen Dank für Ihre Teilnahme,

Dyneon GmbH.

**Abbildung 106** 1. Anschreiben zur Kundenbefragung der Fa. Dyneon

1.) Welche Art von Fluorpolymeren verarbeiten Sie in welcher Menge ca. pro Jahr (bitte in Tabelle eintragen)?

Fluorpolymer	S-PTFE	Compound	Paste	FEP	PFA	THV	ETFE
Menge [t]							

2.) Welche Menge an Fluorpolymer-Resten entstehen bei Ihnen während der Verarbeitung (bitte in Tabelle eintragen)?

Fluorpolymer	S-PTFE	Compound	Paste	FEP	PFA	THV	ETFE
Menge [t]							

3.) Was passiert mit diesen PTFE-Resten? (bitte ankreuzen, Mehrfachnennungen möglich)

Deponierung inhouse  
 Deponierung extern  
 Verkauf an Verwerter, Repro  
 Verbrennung  
 Rückführung in eigenen Herstellprozess  
 Andere: \_\_\_\_\_

4.) Wären Sie bereit Fluorpolymer-Reste der Fa. Dyneon GmbH zum Recycling kostenfrei zur Verfügung zu stellen?

Ganz bestimmt     Vielleicht     Weiss nicht     Eher nicht     Sicher nicht

4.1.) Falls ja, welche Mengen pro Jahr wären das ca. ?  Tonnen

Kommentar: \_\_\_\_\_

5.) Sind Sie von Ihren Kunden bereits auf die Möglichkeit der Rücknahme von Fluorpolymer-haltigen Rückständen (wie z.B. gebrauchte Halbzeuge und/oder Fertigteile, die PTFE enthalten)

Mehrmals     Hin und Wieder     Kaum     Gar Nicht     Weiss nicht

Abbildung 107 1. Fragebogen der Fa. Dyneon zum Kundeninteresse an einem Rücknahmesystems

Die Rücklaufquote und Qualität der Antworten der Fragebögen bestätigt das große Interesse seitens der Fluorpolymerverarbeitenden Industrie an einer Möglichkeit zur Rückgabe von nicht weiterverwendbaren Fluorpolymerhaltigen Reststoffen.

Alein für die Kunden der Dyneon GmbH lässt sich aus der Fragebogen-Erhebung eine jährliche Menge von ca. 500 Tonnen an Reststoffen ableiten, welche die Kunden zu den genannten Bedingungen an den Hersteller zurückgeben würden.

### Zeithorizont zur Etablierung eines Rücknahmenetzwerkes

Die Befragung der Kunden der Dyneon GmbH hat gezeigt, dass bereits heute großes Interesse besteht, ein mögliches Rücknahmenetzwerk in Anspruch zu nehmen.

Die Logistik um die Reststoffe zur Rückgewinnung der Monomere zum Hersteller zu transportieren existiert bereits, weil man hierzu die Transportwege der Fluorpolymer-Produkte zum Kunden in umgekehrter Richtung nutzen könnte. Folglich ist der Zeit bestimmende Schritt zur Implementierung eines Rücknahmekonzeptes die Konzeption und Errichtung einer Pilotanlage zur Verwertung von Fluorpolymerreststoffen.

Aus den bisherigen Ausführungen zur Konzeption eines Rücknahmenetzwerkes ergibt sich, dass ein solches Konzept verhältnismäßig einfach zu etablieren wäre:

Sobald Kapazitäten zur Rückgewinnung von Monomeren aus Fluorpolymerreststoffen zur Verfügung stehen, könnten über die zuvor beschriebenen Transportwege entsprechende Reststoffe beim Verwerter angeliefert werden.

Eine vertragliche Regelung, z.B. hinsichtlich Transportkostenübernahme durch den Versender und die langfristige Regelung von Mindestanlieferungsmengen, mit Fluorpolymerverarbeitenden Betrieben bildet hierzu die Grundlage.

### **Gewerbliche Reststoffe: nicht „Abfälle“ sondern Wertstoffe mit Zukunft**

#### **Neue Chancen zur kostengünstigen Verwertung von Rest- und Abfallstoffen**

Durch die Kosten treibende Verknappung an Rohstoffressourcen und zusätzlicher behördlicher Auflagen vollzieht sich derzeit eine Trendwende in der Abfallwirtschaft. Deshalb sind Produktionsrückstände, die als Sonderabfälle deklariert werden müssen, inzwischen begehrte Rohstoffe, die neue Verwertungsmöglichkeiten in der Industrie finden. Das vorliegende Projekt zeigt exemplarisch die entsprechenden technologischen Voraussetzungen am Beispiel der Fluorpolymere auf.

Dadurch wird die Wettbewerbsfähigkeit der deutschen/europäischen Industrie verbessert aber auch dem Bedürfnis der Gesellschaft nach nachhaltigem Wirtschaften Rechnung getragen. Die Fluorkunststoffe gehören zu den wenigen polymeren Werkstoffen, bei denen eine nahezu vollständige Rückführung zu den entsprechenden Monomeren gelingt. Damit ist für diese Stoffklasse ein wesentlicher Schritt zu einer nachhaltigen Rohstoffversorgung und Ressourcenschonung geschaffen mit Vorteilen für Ökonomie und Ökologie.

## 22 Literatur

- [1] Schmidt-Rodenkirchen, Achim ; Willert-Porada, Monika ; Gerdes, Thorsten: Rückgewinnung fluorierter Monomere aus Reststoffen - Wirbelschichtreaktor / InVerTec e.V., Lehrstuhl für Werkstoffverarbeitung Universität Bayreuth. 2007 ( 1). – Forschungsbericht
- [2] Hying, Klaus: Analyse der viskoelastischen Eigenschaften von Poly(tetrafluorethylen) im Bereich des  $\alpha$ -Übergangs, Rheinisch- Westfälischen Technischen Hochschule Aachen, Diss., 2003
- [3] Bourissou, D. ; Guerret, O. ; Gabbai, F.P. ; Bertrand, G.: Stable Carbenes. In: Chemical Reviews 100 (2000), Nr. 1, S. 39–92
- [4] Buravtsev, N. N. ; Kolbanovskii, Yu. A.: Mechanism of Hexafluoropropylene Formation in Gas-Phase Pyrolysis of Tetrafluoroethylene. In: Russian Journal of Applied Chemistry 75 (2002), April, Nr. 4, S. 598–605
- [5] Schierholz, K. ; Lappan, K. U. ; Petr, L. ; Lunkwitz, K.: Temperature Influence on the Stability and Chemical Composition of Electron Beam-Irradiated Polytetrafluoroethylene. In: Journal of Polymer Science B: Polymer Physics 37 (1999), S. 2404–2411
- [6] Ignateva, L. ; Buznik, V.: Quantum-chemical calculations of the IR absorption spectra of modified polytetrafluoroethylene forms. In: Russian Journal of Physical Chemistry A, Focus on Chemistry 80 (2006), Dezember, Nr. 12, S. 1940–1948
- [7] Fini, Alberto: Chemistry by microwaves. In: Pure and Applied Chemistry 71 (1999), Nr. 4, S. 573–579
- [8] Ludlow-Palafox, C.; Chase, H. A.: Microwave Pyrolysis of Plastic Wastes. In: Scheirs, John (Hrsg.) ; Kaminsky, Walter (Hrsg.): Feedstock Recycling and Pyrolysis of Waste Plastics. Wiley-Interscience, New York, 2006, S. 569–594
- [9] Morosoff, N.; Yasuda, H. ; Brandt, E. S. ; Reilley, C. N.: Plasma polymerization of tetrafluoroethylene. II. Capacitive radio frequency discharge. In: Journal of Applied Polymer Science 23 (1979), Nr. 12, S. 3449–3470
- [10] Yasuda, H. ; Morosoff, N. ; Brandt, E. S. ; Reilley, C. N.: Plasma polymerization of tetrafluoroethylene. I. Inductive radio frequency discharge. In: Journal of Applied Polymer Science 23 (1979), Nr. 4, S. 1003–1011 Yasuda, H. ; Masuoka, Toshio: Plasma polymerization of tetrafluoroethylene. III. Reproducibility and effects of substrate and reactor materials. In: Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition 19 (1981), Nr. 11, S. 2937–2946
- [11] Yasuda, Kenji: Plasma polymerization of tetrafluoroethylene. IV. Comparison of ethylene and tetrafluoroethylene by measurement of electron temperature and density of positive ions. In: Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition 20 (1982), Nr. 7, S. 1833–1846
- [12] Yasuda, H.; Hsu, T. S.: Some aspects of plasma polymerization of fluorine-containing organic compounds. In: Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition 15 (1977), Nr. 10, S. 2411–2425
- [13] Yasuda, H. ; Marsh, H. C.; Brandt, E. S. ; Reilley, C. N.: ESCA study of polymer surfaces treated by plasma. In: Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition 15 (1977), Nr. 4, S. 991–1019

- [14] Yasuda, H. ; Hsu, T. S. ; Brandt, E. S. ; Reilley, C. N.: Some aspects of plasma polymerization of fluorine-containing organic compounds. II. Comparison of ethylene and tetrafluoroethylene. In: Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition 16 (1978), Nr. 2, S. 415–425
- [15] Lunkwitz, K. ; Gross, U. ; Gloeckner, V.: Zur Bestrahlung gasförmiger Perfluorcarbone. Ein Beitrag zum Mechanismus des strahlenchemischen Abbaus von Polytetrafluorethylen. In: Acta Polymerica 36 (1985), Nr. 8, S. 431–433
- [16] Borisov, Yu. A.: Influence of f and cf<sub>3</sub> groups at the c c double bond on the structure and properties of olefinic-series compounds in the gas phase: an ab initio mp2 study. In: Journal of Structural Chemistry 43 (2002), Nr. 5, S. 734–742
- [17] Merkel, Jürgen: Pyrolyse von Polytetrafluorethylen, Polyamiden und Polyethanen in der Wirbelschicht -Massen und Stoßbilanzierungen, Universität Hamburg, Diss., 1982
- [18] Faucher, Florent P.: A Numerical Model of a Microwave Heated Fluidized Bed, Faculty of the Virginia Polytechnic Institute and State University, Diplomarbeit, 1998
- [19] Kunii, Daizo ; Levenspiel, Octave: Fluidization engineering. 2. Butterworth-Heinemann, 1991
- [20] Zenkevich, I. G. ; Ivanova, T. L. ; Zigel, A. N.: Gas-Chromatographic Identification of the Products of the Thermal Degradation of a Tetrafluoroethylene and Perfluoro(Propyl Vinyl Ether) Copolymer. In: Journal of Analytical Chemistry 58 (2003), S. 251–256
- [21] E. Dinjus, Biomasse -Grundstock für Energieträger und organische Grundchemikalien, GDCh-Workshop „Nachhaltige Chemie“, Frankfurt, 20. März 2007
- [22] Fock, J.: On the influence of carbon black on the thermal degradation of polytetrafluoroethylene, Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters 6 (1968), Nr. 2, S. 127–131
- [23] Errede, L. A.: The Application of Simple Equations for Calculating Bond Dissociation Energies to Thermal Degradation of Fluorocarbons. In: J. Org. Chem. 27 (1962), Nr. 10, S. 3425–3430
- [24] Aschauer, S.: Untersuchungen zur Zersetzung von PTFE und PTFE-Co-Polymeren in der Wirbelschicht. Diplomarbeit Lehrstuhl für Werkstoffverarbeitung, Universität Bayreuth
- [25] Morisaki, S.: Simultaneous thermogravimetry-mass spectrometry and pyrolysis-gas chromatography of fluorocarbon polymers. In: Thermochemica Acta 25 (1978), August, Nr. 2, S. 171–183
- [26] Dargaville, T. R. ; Hill, D. J. T. ; Whittaker, A. K.: An ESR study of irradiated poly(tetrafluoroethylene-co-perfluoropropyl vinyl ether) (PFA). In: Radiation Physics and Chemistry 62 (2001), Juli, Nr. 1, S. 25–31
- [27] Rosenberg, Y. ; Siegmann, A. ; Narkis, M ; Shkolnik, S.: low Dose  $\gamma$ -Irradiation of Some Fluoropolymers: Effect of Polymer Chemical Structure. In: Journal of Applied Polymer Science 45 (1992), jun, Nr. 5, S. 783–795
- [28] Rasoul, Firas A. ; Hill, David J. T. ; George, Graeme A. ; O'Donnell, James H.: A study of a simulated low Earth environment on the degradation of FEP polymer. In: Polymers for Advanced Technologies 9 (1998), Nr. 1, S. 24–30
- [29] Ranby, B. ; Rabek, J.F.: ESR Spectroscopy in Polymer Research. Springer, 1977