



## Abschlussbericht

Prozess- und Reaktorentwicklung für die plasmaunterstützte chlorfreie TFE Synthese

Aktenzeichen 28227-31

**Projekträger**

**Deutsche Bundesstiftung Umwelt**

**Dr. Maximilian Hempel**

**Referat Umweltchemie**

**49007 Osnabrück**

Bewilligungsempfänger	Universität Bayreuth Lehrstuhl für Werkstoffverarbeitung Universitätsstr. 30 95447 Bayreuth
Kooperationspartner	Dyneon GmbH & Co. KG, 84504 Burgkirchen InVerTec, Institut für Innovative Verfahrenstechnik e.V., 95448 Bayreuth mikroglas chemtech GmbH, 55129 Mainz
Berichtszeitraum	01.05.2010 – 31.08.2012
	Bayreuth, 29.11.2012

06/02

# Projektkennblatt



der

## Deutschen Bundesstiftung Umwelt

Az	28227	Referat	31	Fördersumme	297.932 €
<b>Antragstitel</b>	<b>Prozess- und Reaktorentwicklung für die plasmaunterstützte chlorfreie TFE Synthese</b>				
<b>Stichworte</b>	Tetrafluorethylen, Plasmaprozess, Mikroverfahrenstechnik, Monomer-Herstellung TFE-synthese, Chlorchemie				
Laufzeit	Projektbeginn	Projektende	Projektphase(n)		
	<b>01.05.2010</b>	<b>31.08.2012</b>	<b>5</b>		
Zwischenberichte	nach 12 Monaten				
<b>Bewilligungsempfänger</b>	Universität Bayreuth			Tel	0921-557200
	Lehrstuhl für Werkstoffverarbeitung			Fax	0921-557205
	Universitätsstraße 30			Projektleitung	
	95447 Bayreuth			Prof. Dr. M. Willert-Porada	
			Bearbeiter		
			Dr.-Ing. Thorsten Gerdes		
			Autor:		
			Dr.-Ing Stephan Aschauer		
<b>Kooperationspartner</b>	3M Dyneon GmbH & Co. KG, 84504 Burgkirchen InVerTec, Institut für Innovative Verfahrenstechnik e.V., 95448 Bayreuth mikroglass chemtech GmbH, 55129 Mainz				
<b>Zielsetzung und Anlass des Vorhabens</b>					
<p>Zielsetzung ist die Reduzierung des Herstellungsaufwandes von Tetrafluorethylen (TFE) und Hexafluorpropen (HFP), die die Haupt-Monomere von Fluorpolymeren darstellen. Die aktuelle industrielle Herstellung der Monomere aus den Rohstoffen Methan und Kalziumfluorid ist energie- und chemikalienaufwendig, weshalb alternative Syntheserouten, die auf neuen Einsatzstoffen begründet sind, ein enormes ökonomisches und ökologisches Einsparpotential bieten.</p> <p>Der Ersatz der mehrstufigen, auf Chlorchemie basierender Syntheseverfahren der Monomere erfordert aber die Entwicklung neuer Prozesse und Reaktoren, die es ermöglichen, ausgehend von wenig reaktiven und chlorfreien Edukten (kurzkettige Perfluorkohlenwasserstoffe) die gewünschten Monomere zu erzeugen. Grundlage dieser neuen Prozesse bildet der kombinierte Einsatz von Plasmachemie, heterogener Katalyse und Mikroreakorteknik. Plasma und Katalysatoren sind zur Aktivierung der wenig reaktiven Edukte nötig. Extreme Quenchraten und Strömungsverhältnisse im Mikroreaktor verhindern Nebenreaktionen des reaktiven Zwischenproduktes Difluorcarben (:CF<sub>2</sub>). Die mit Hilfe der Mikroreakorteknik gewonnenen Erkenntnisse sollen zu möglichen Prozessfenstern einer chlorfreien TFE-Synthese führen und bilden damit die Grundlage einer späteren Übertragung in die industrielle Nutzung. Neben einer Plasmaaktivierung werden auch heterogene Katalysatoren untersucht. Für die erforderlichen Parameterstudien werden neue Reaktorkonzepte erprobt, unter anderem ein Plasma-Mikroreaktor und Plasma-Reaktoren.</p> <p>Im Rahmen des Verbundprojektes sollen deshalb chlorfreie und nachhaltige alternative Synthesen zur TFE/HFP-Herstellung entwickelt werden. Die Nutzung langfristige industriell verfügbarer Edukte soll ebenfalls</p>					

untersucht werden. Mittels plasmaunterstützter Mikroreakorteknologie soll die Entwicklung eines energieeffizienten Prozesses erfolgen. Die Erkenntnisse zur Werkstoffauswahl sollen für die Entwicklung einer Herstellungstechnologie für neue Mikroreaktoren dienen.

Die Aufteilung der Aufgaben erfolgt gemäß der vorhandenen Expertise der Projektpartner:

- Auffindung einer geeigneten Synthese (LS WV/InVerTec/Dyneon)
- Entwicklung eines skalierbaren Prozesses (InVerTec/Dyneon/Mikroglas)
- Entwicklung neuer Mikroreaktoren (Mikroglas/LS WV)

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

AP1, Untersuchungen zur Ermittlung der Prozessfenster

Die Untersuchungen erfolgen gemäß dem in Abbildung 1 gezeigten Schema. Die Aufgabenverteilung ist wie folgt:

- Thermodynamische Analyse zur Ermittlung der Konzentrations-, Druck- und Temperaturbedingungen (LS WV).
- Katalysator-Synthese und -Charakterisierung (LS WV)
- Vorversuche zur TFE-Synthese aus CF<sub>4</sub> und CO im von außen beheiztem Rohreaktor, homogen und heterogen katalysiert, Einfahren der on-line Analytik (LS WV, InVerTec, Prozesskontrolle in Kooperation Dyneon und Mikroglas)
- Übertragung auf Plasmaprozess, o. Katalysator (InVerTec)
- Synthese von TFE durch Remote-Plasma Aktivierung und Reaktion am Katalysator (InVerTec, LS WV)
- Begleitende Korrosionsuntersuchungen (LS WV)

AP2, Entwicklung und Bau eines Plasma-Mikroreaktors und einer entsprechenden mikroverfahrenstechnischen Anlage

- DBD-Plasma (InVerTec, Mikroglas)
- Antennenentwicklung für Mikroglasreaktor (InVerTec)
- Katalysator-Beschichtung des Mikroreaktors (LS WV)
- Bau des Mikroreaktors und der mikroverfahrenstechnischen Anlage (mikroglas)
- Installation des Mikroreaktors, Anschluss an Analytik und Prozessdiagnostik (Mikroglas, InVerTec)
- Beste Synthese aus 4.1 Mikroreaktor übertragen, Parameterstudien hinsichtlich Wandtemperatur (InVerTec, mikroglas)
- Optimierung der Mikroreaktoren und der Anlage nach den aktuellen Testergebnissen (Mikroglas)

AP3, Prozessfenster Untersuchungen im Mikroreaktor, Vergleich mit Plasmaprozess

- Parameterübertragung zwischen Plasmaprozess und Mikroreaktor (InVerTec, Mikroglas)
- Sensitivitätsanalyse (LS WV und InVerTec)
- Parameterstudie im Plasma-Mikroreaktor, m/o Katalyse homogen/heterogen (InVerTec, LS WV, Dyneon)

AP4, Verallgemeinerung der Prozessbedingungen, Konzeptstudie Wirbelschichtprozess

- Scale-up Studien zur Übertragung auf Wirbelschichtprozess (InVerTec, Dyneon)

AP5, Entwicklung neuer mikroverfahrenstechnischer Anlagen

- Übertragung der Mikroglas-Geometrie auf Graphit oder Metalllegierungen als Reaktorwerkstoff (Mikroglas)
- Herstellungstechnologie, Fertigungsgrenzen (alle)
- Validierung für unterschiedliche Prozesse (InVerTec, Mikroglas)
- Vermarktungskonzept neue Mikroreaktoren (Mikroglas)

Die Untersuchungen wurden mit folgenden Messmethoden durchgeführt:

Quantitative Stoffbestimmung (Umsatz, Selektivitätsanalysen): Gaschromatographie.

Plasmacharakterisierung: OES und UV-Vis –Spektroskopie

Qualitative Stoffbestimmung: IR-MS-Kopplung;

Feststoffanalysen (Katalysatoren): XRD, REM-EDX, BET, Porosimetrie und Chemisorption

## Ergebnisse und Diskussion

Die Ergebnisse werden zunächst anhand der in drei Teilbereiche untergliederte verfahrenstechnische Varianten diskutiert:

1. Untersuchungen heterogener Katalysatoren
2. Untersuchungen im Mikroreaktor
3. Untersuchungen in der Plasma-Rohrreaktortorch

Mit den untersuchten oxidierenden Hopcalit-Katalysatoren (Mangan/Kupfer) konnten bei Temperaturen von 400 °C keine Umsätze von Perfluorbutan beobachtet werden. Eine Erhöhung der Temperatur ist insofern ausgeschlossen, als dass es bei höheren Temperaturen zu einem Versintern der heterogenen Katalysatoren kommt. Auch eine Plasmaaktivierung der Edukte vor der Katalyse war erfolglos. Die vermutete Zwischenstufe zum TFE über das Formylkation  $\text{COF}_2^+$  konnte nicht nachgewiesen werden.

Innerhalb des Projektes wurde ein neues Mikroreaktor-Konzept zur Synthese von Tetrafluorethylen konzipiert. Dieses Konzept vereint verfahrenstechnische, elektrotechnische und Werkstoffwissenschaftliche Anforderungen. Durch die hohen Energien, die zur Zündung der Plasmen notwendig sind, werden zu hohe Wärmemengen eingetragen. Dies führt in kurzer Zeit zum Werkstoffversagen infolge von Temperaturspannung und Verunreinigungen der Reaktoroberflächen. Es wurde festgestellt, dass insb. beim Betrieb von Perfluorgasen zum einen die Kühlung der Reaktorwand und zum anderen die Fernhaltung reaktiver thermodynamischer instabiler Zwischenprodukte von der Reaktorwand notwendig ist. Hierzu wurden weiterführende Untersuchungen zum Zünden von Plasmen in kleinen Strukturen durchgeführt, aus denen hervorgeht, dass ein Zünden von Plasmen erst oberhalb von 2 mm Kanaldurchmesser unter den gegebenen Bedingungen möglich ist, was gleichzeitig die obere Definitionsgrenze von Mikroreaktoren darstellt. Hieraus muss geschlossen werden, dass eine Verwendung von Mikroreaktoren zur plasmagestützten TFE-Synthese nach dem heutigen Stand der Technik nicht möglich ist.

Die parallele Entwicklung und Untersuchung eines Plasma-Reaktors führte im Gegensatz zum Mikroreaktor zur erfolgreichen TFE-Synthese im Plasma. Die Untersuchungen untergliederten sich in folgende Teilbereiche:

1. Einfluss der Reaktionstemperatur / Mikrowellenleistung
2. Einfluss der Verweilzeit
3. Einfluss des Reaktoraufsatzes
4. Einfluss der Co-Feedgase ( $\text{H}_2, \text{CO}, \text{CF}_2\text{H}_2$ )

Durch Reaktionen des Reaktivgases mit der Reaktorwand kommt es allerdings zur Bildung und Anhaftung von Kohlenstoffpartikeln. Das Absorptionsverhalten der zur Aufrechterhaltung des Plasmas notwendigen Mikrowellenstrahlung fokussiert sich auf die Ablagerungen an der Wand, was zum Schmelzen des Reaktorglases führt.

In allen Plasmen konnte eine Reaktion 1. Ordnung und eine Arrhenius-Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten ermittelt werden (exponentielle Temperaturabhängigkeit). Die kinetischen Parameter wurden für alle Versuche hinsichtlich der Reaktion 1. Ordnung analysiert und ausgewertet. Der Einfluss der eingebrachten MW-Leistung wurde ebenfalls untersucht. Da die Verweilzeit wie die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante exponentiell in den Umsatz eingeht wurden daraufhin Verweilzeit-Untersuchungen angestellt, mit dem Ergebnis, dass der Einfluss der Konzentration im Plasma einen größeren Einfluss besitzt als die Verweilzeit.

Der Einfluss verschiedener Co-Feedgase, die als Fluor-Akzeptoren dienen sollen, wurde ebenfalls untersucht: Die Zugabe von Wasserstoff hat keinen positiven Effekt und führt zu einer massiven Erhöhung der zur Erreichung des Temperaturniveaus nötigen Mikrowellenleistung, während die Zugabe von CO die TFE-Ausbeute lediglich minimal verbessert. Dabei kann ein linearer Anstieg mit steigendem

CO-Anteil im Edukt-Gas festgestellt werden. Im Gegenzug sinken allerdings auch die Raum-Zeit-Ausbeuten infolge der Verdünnung. Die Zugabe von Difluormethan führte zu einer massiven Rußbildung und es konnte keine Erhöhung der TFE-Ausbeute beobachtet werden.

Abschließend kann festgehalten werden, dass durch die Reaktion 1. Ordnung die Reaktionstemperatur den größten Einfluss auf die Umsätze und TFE-Ausbeuten auch im Plasma hat. Dies konnte durch Experimente in einem Dielectric Barrier Discharge-Reaktor, in denen keine TFE-Ausbeuten beobachtet wurden, bestätigt werden.

Die postulierten Modelle wurden durch einen Langzeitversuch über 12 Stunden validiert. Dabei konnte beobachtet werden, dass das Plasma im Laufe des Betriebs deutlich stabiler wurde.

Das entwickelte Reaktionsnetzwerk ist sehr gut in der Lage, die gemessenen Umsätze wiederzugeben und die Grundlage für ein Up-Scale des Verfahrens zu liefern. Mit den ermittelten Kinetiken ist eine Auslegung im Technikums-Maßstab hinsichtlich der Reaktionstechnik, insbesondere aufgrund des konzentrationsunabhängigen Umsatzes möglich. Allerdings stellen verschiedene im Labor erprobte Prozesse bei größeren Maßstäben technologische Probleme dar, die mit einem großen Verfahrensentwicklungsaufwand verbunden sind.

Im Rahmen des Projektes wurde abschließend eine energetische Bewertung beider Verfahren durchgeführt. Nach dieser ersten, an manchen Stellen vereinfachten Studie, ist das neuentwickelte Verfahren mit ca. 2,5 MJ pro mol Tetrafluorethylen rund 35 % energetisch günstiger als die klassische R22-Route mit ca. 4 MJ pro mol Tetrafluorethylen. Allgemein werden bei der R22-Route *fünf* Prozessschritte und bei der Plasma-Route lediglich *vier* Prozessschritte benötigt von denen der Dampfreformer-Schritt eingespart werden kann, sofern alle Prozessschritte in einem Gesamtverfahren in einem Werk integriert werden sollten. Hier wird Vorteil des neuen Verfahrens sogar ohne energetische Berechnung sofort ersichtlich.

Weiteres ökologisches Potential bietet die Möglichkeit, die Vielzahl an unerwünschten Nebenprodukten (insb. HCl, R23, Tetrachlormethan), die beim R22 Verfahren generiert werden durch das neue Verfahren zu vermeiden. Allerdings konnten diese im Rahmen der Öko-Studie aufgrund der Schwierigkeiten bei deren Bilanzierung und Verwertung nicht berücksichtigt werden. Problematisch ist außerdem der theoretische Up-Scale des entwickelten Laborprozesses, der die Vergleichbarkeit mit dem Industrieprozess herstellen soll, jedoch noch praktisch überprüft werden muss. Insgesamt kann aber von einer deutlichen Reduzierung der Rohstoff-, Energie- und Abfallmenge bei Anwendung des neuen Verfahrens im industriellen Maßstab ausgegangen werden.

### **Öffentlichkeitsarbeit und Präsentation**

Die Ergebnisse wurden auf der DECHEMA e.V. Reaktionstechnik Fachtagung am 07.05.2013 um 9:50 Uhr in Würzburg in Form eines Vortrages und in der Fachzeitschrift Chemie Ingenieur Technik präsentiert.

### **Fazit**

Durch das entwickelte Plasmaverfahren konnte die direkte Tetrafluorethylen-Synthese, ausgehend von Perfluorethan und Perfluorbutan vollständig chlorfrei durchgeführt werden. Die gemessenen Umsätze und Konzentration lassen sich nach einer klassischen reinen Gasphasenreaktion 1. Ordnung hervorragend beschreiben und sind somit lediglich kinetisch limitiert. Die Ausbeuten von TFE, HFP und Perfluorethan können mit einem Reaktionsnetzwerk sehr gut beschrieben und gerechnet werden. Die hierfür notwendigen kinetischen Parameter wurden in der Arbeit bestimmt. Die Aktivierungsenergien liegen ungefähr eine Größenordnung unter denen, die in rein thermischen Gasphasenprozessen vermessen wurden, woraus geschlossen werden kann, dass durch das Plasma die Reaktionen katalysiert, weshalb mit Perfluorethan sehr hohe Umsätze bis zu 80% bei vergleichbar niedrigen Temperaturen realisiert werden konnten, während Perfluorbutan sogar vollständig umgesetzt werden konnte. Allerdings führen Feststoff-Ablagerungen im Plasma bei Anwendung im Mikroreaktor hingegen zu einer schnellen Zerstörung der feinen Kanäle durch Überhitzung und schließen somit eine

Verwendung von Mikroreaktoren bei der TFE-Synthese gänzlich aus, weshalb die Synthese nur im Plasma-Reaktor durchgeführt werden konnten.

Eine mögliche alternative Anwendung der Mikroreaktoren ergibt sich aus der Anforderung einer schnellen Quenschleife der Produktgase, was sich über einen Mikrowärmetauscher einfach realisieren lassen würde.

Anhand der Untersuchung kann festgestellt werden, dass es sich beim vorliegenden Verfahren, wie auch beim industriellen R22-Verfahren um eine Ultrapyrolyse handelt, bei der die TFE-Ausbeute unter folgenden Bedingungen maximiert werden kann:

- Sehr kurze Verweilzeit von wenigen Millisekunden bei
- gleichzeitig hohen Temperaturen,
- Isothermer Betriebsweise
- und anschließender schneller Quenschleife.

Daraus ergibt sich, dass der Wärmestrom zur schnellen Aufheizung und zur Aufrechterhaltung der isothermen Bedingungen bei gleichzeitiger sehr endothermer Reaktion, den limitierenden Faktor darstellt, insbesondere da die nötige Reaktionswärme mit mindestens 150 KJ/mol doppelt so hoch ist wie die vergleichbare R22-Pyrolyse. Hierbei konnten durch das Plasma und die dielektrische MW-Einkopplung sehr hohe Transferraten erzielt werden.

Das entwickelte Plasmaverfahren muss für einen industriellen Einsatz jedoch noch stark weiterentwickelt werden, auch wenn für einen Laborprozess mit einem Time-on-stream von 12 Stunden eine sehr lange Betriebszeit realisiert werden konnte. Positiv hierbei zeigte sich, dass der Prozess mit zunehmender Laufzeit an Stabilität gewinnt und das Plasma deutlich robuster gegenüber Druckschwankungen wird. Vorteilhaft ist die nachgewiesene Reaktion 1. Ordnung, die ein Up-Scale hinsichtlich der Reaktionstechnik vereinfacht.

Vor dem Hintergrund des hohen Einsparpotentials hinsichtlich Energie, unerwünschter Nebenprodukte und zu entsorgender Abfallsäure bietet das entwickelte Konzept der Plasma-TFE-Konvertierung eine nachhaltigere TFE-Synthese, insbesondere da mit dem dargestellten Verfahren neben gasförmigen auch aus verdampfbaren perfluorierten Flüssigkeiten das TFE-Monomer rückgewonnen werden könnte und somit der Fluorkreislauf für diese Stoffklasse von gasförmigen und flüssigen Fluorverbindungen geschlossen wird.

## Inhaltsverzeichnis

<b>PROJEKTKENBLATT</b> .....	<b>2</b>
<b>1 ZUSAMMENFASSUNG</b> .....	<b>9</b>
<b>2 EINLEITUNG</b> .....	<b>12</b>
<b>3 STAND DER WISSENSCHAFT UND TECHNIK</b> .....	<b>14</b>
3.1 HERSTELLUNG VON TETRAFLUORETHYLEN ZUR ERZEUGUNG VON FLUORPOLYMEREN.....	14
3.1.1 <i>Industrielle Tetrafluorethylen-Synthese</i> .....	14
3.1.2 <i>Alternative chlorfreie Tetrafluorethylen-Synthese Routen</i> .....	16
3.1.3 <i>Elektrochemische Fluorierung</i> .....	19
3.1.4 <i>Reaktionstechnische Untersuchungen</i> .....	20
<b>4 ZIEL UND UMFANG DES VORHABENS</b> .....	<b>26</b>
<b>5 ARBEITSPLAN</b> .....	<b>27</b>
5.1 AP1:.....	27
UNTERSUCHUNGEN ZUR ERMITTLUNG DER PROZESSFENSTER .....	27
5.2 AP2:.....	27
ENTWICKLUNG UND BAU EINES PLASMA MIKROREAKTORS UND.....	27
EINER ENTSPRECHENDEN MIKROVERFAHRENS-TECHNISCHEN ANLAGE.....	27
5.3 AP3:.....	27
PROZESSFENSTER UNTERSUCHUNGEN.....	27
IM MIKROREAKTOR, VERGLEICH MIT PLASM .....	27
5.4 AP4:.....	27
VERALLGEMEINERUNG DER .....	27
PROZESSBEDINGUNGEN, KONZEPTSTUDIE WIRBELSCHICHTPROZESS.....	27
5.5 AP5:.....	27
ENTWICKLUNG NEUER.....	27
MIKROVERFAHRENS-TECHNISCHER ANLAGEN.....	27
<b>6 PLANUNG, KONZEPTION, BAU UND INBETRIEBNAHME DER ANLAGE (AP1 &amp; AP2)</b> .....	<b>29</b>
6.1 ERMITTLUNG DER PROZESSFESTER ZUR TFE-SYNTHESE (AP1).....	29
6.1.1 <i>Thermodynamische Analyse</i> .....	30
6.1.2 <i>Katalysatorsysteme</i> .....	33
6.2 BAU EINES PLASMA-MIKROREAKTORS UND EINER ENTSPRECHENDEN VERFAHRENSTECHNISCHEN ANLAGE (AP2) .....	34
6.2.1 <i>Auslegung des Mikroreaktors</i> .....	34
6.2.2 <i>Hochfrequenz-DBD Plasmareaktor</i> .....	44



6.2.3	<i>Einfahren / Verbesserung der GC-Analytik</i> .....	49
6.2.4	<i>Voruntersuchungen zur heterogenen Katalyse mit dem Hopcalit-Katalysator</i> .....	50
<b>7</b>	<b>PYROLYSEERGEBNISSE</b> .....	<b>54</b>
7.1	GENERELLE ANNAHMEN.....	54
7.2	UNTERSUCHUNGEN ZUR KATALYTISCHEN UMSETZUNG MIT HOPCALIT.....	55
7.3	UNTERSUCHUNGEN IM MIKROREAKTOR UND DBD REAKTOR .....	56
7.4	UNTERSUCHUNGEN IM PLASMAREAKTOR .....	57
7.4.1	<i>Einfluss der Temperatur</i> .....	58
7.4.2	<i>Einfluss der Verweilzeit</i> .....	63
7.4.3	<i>Einfluss der Co-Gase</i> .....	64
7.4.4	<i>Perfluorethan-Langzeitversuch</i> .....	68
<b>8</b>	<b>DISKUSSION UND AUSBLICK</b> .....	<b>70</b>
<b>9</b>	<b>ENERGETISCHE BEWERTUNG (ÖKOBILANZ)</b> .....	<b>72</b>
9.1	FESTLEGUNG DER BILANZIERUNGSMETHODE DER ÖKOBILANZ .....	73
9.1.1	<i>Kumulierter Energieaufwand</i> .....	73
9.1.2	<i>Energetische Bilanzierung auf Basis thermodynamischer Daten</i> .....	74
9.2	FESTLEGUNG DES BILANZRAUMES.....	75
9.3	PROZESSKETTEN.....	76
9.3.1	<i>Reaktionsgleichungen</i> .....	76
9.3.2	<i>Bilanzierung</i> .....	77
9.4	BEWERTUNG .....	82
<b>10</b>	<b>LITERATURVERZEICHNIS</b> .....	<b>85</b>
<b>11</b>	<b>ABBILDUNGSVERZEICHNIS</b> .....	<b>89</b>
<b>A</b>	<b>ANALYTIK</b> .....	<b>92</b>
A.1	<i>Optische Emissionsspektroskopie zur Bestimmung der Gastemperatur im Plasma</i> .....	92
A.2	<i>Gaschromatographie</i> .....	94



## 1 ZUSAMMENFASSUNG

Im vorliegenden Bericht wird die Verfahrens-, Prozess- und Reaktorentwicklung der plasmaunterstützten chlorfreien Tetrafluorethylen-Synthese dargestellt. Das Gesamtprojekt, das vom 01.05.2010 – 31.08.2012 am Lehrstuhl für Werkstoffverarbeitung in Zusammenarbeit mit der InVerTec e.V., der Dyneon GmbH und der Mikroglas GmbH durchgeführt wurde, kann in drei unterschiedliche verfahrenstechnische Varianten unterteilt werden:

1. Untersuchung im Rohrreaktor mit heterogener Katalysatoren
2. Untersuchung im Mikroreaktor
3. Untersuchung im Plasma-Reaktor

Dabei lag der Fokus der Arbeit zum einen in der Entwicklung, Konzeptionierung, Planung, Bau und Betrieb der genannten verfahrenstechnischen Varianten und zum anderen in der Charakterisierung der entwickelten Verfahren (Kapitel 6), um geeignete Prozessfenster zu beschreiben. .

Bei Verwendung der heterogenen oxidierenden Hopcalit-Katalysatoren (Mangan/Kupfer) konnten bei niedrigen Temperaturen keine Umsätze von Perfluorbutan beobachtet werden. Eine Erhöhung der Temperatur ist insofern ausgeschlossen, als dass es bei höheren Temperaturen zu einem Versintern der heterogenen Katalysatoren kommt. Bei einer Plasmaaktivierung der Edukte mit gleichzeitiger Katalyse konnten keine kontinuierlichen stationären Betriebspunkte identifiziert werden. Die vermutete Zwischenstufe zum TFE über das Fluorformylkation ( $\text{COF}_2^+$ ) konnte nicht nachgewiesen werden (Kapitel 7.2).

Innerhalb des Projektes wurde ein neues Mikroreaktor-Konzept zur Synthese von Tetrafluorethylen konzipiert. Dieses Konzept vereint verfahrenstechnische, elektrotechnische und werkstoffwissenschaftliche Anforderungen. Durch die hohen Energien, die zur Zündung der Plasmen notwendig sind, werden zu hohe Wärmemengen eingetragen. Dies führt in kurzer Zeit zum Werkstoffversagen infolge von Temperaturspannung und Verunreinigungen der Reaktoroberflächen (Kapitel 6.1.5).

Es wurde festgestellt, dass insbesondere beim Betrieb mit Perfluorgasen zum einen die Kühlung der Reaktorwand und zum anderen die Fernhaltung reaktiver thermodynamischer instabiler Zwischenprodukte von der Reaktorwand notwendig ist. Hierzu wurden weiterführende Untersuchungen zum Zünden von Plasmen in kleinen Strukturen durchgeführt, aus denen hervorgeht, dass ein Zünden von Plasmen erst oberhalb von 2 mm Kanaldurchmesser unter den gegebenen Bedingungen möglich ist, was gleichzeitig die obere Definitionsgrenze von Mikroreaktoren darstellt. Strömungsmechanische Simulationen, die im Rahmen des Projektes durchgeführt wurden, zeigen weiterhin, dass ein Schutz der Glas-Reaktorwand durch einen Tangentialstrom unterhalb 3 mm unmöglich ist. Hieraus muss geschlossen werden, dass eine

Verwendung von Mikroreaktoren zur plasmagestützten TFE-Synthese nach dem heutigen Stand der Technik nicht möglich ist.

Die parallele Entwicklung und Untersuchung der Plasma-Rohrreaktororch führte im Gegensatz zum Mikroreaktor zur erfolgreichen TFE-Synthese im Plasma.

Im Plasma konnte eine Reaktion 1. Ordnung und eine Arrhenius-Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten ermittelt werden (exponentielle Temperaturabhängigkeit). Die kinetischen Parameter wurden für alle Versuche hinsichtlich der Reaktion 1. Ordnung analysiert und ausgewertet. Der Einfluss der eingebrachten MW-Leistung wurde ebenfalls untersucht. Sie führt bei einer Erhöhung zu einem proportionalen Anstieg der Reaktor- und Abgastemperatur sowie zu einer Vergrößerung der räumlichen Ausdehnung des Plasmas. Da die Verweilzeit wie die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante exponentiell in den Umsatz eingeht wurden daraufhin Verweilzeit-Untersuchungen angestellt, mit dem Ergebnis, dass der Einfluss der Konzentration im Plasma einen größeren Einfluss besitzt als die Verweilzeit.

Der Einfluss verschiedener Co-Feedgase, die als Fluor-Akzeptoren dienen sollen, wurde ebenfalls untersucht: Die Zugabe von Wasserstoff hat keinen positiven Effekt auf die Produktgaszusammensetzung und führt zu einer massiven Erhöhung der zur Erreichung des Temperaturniveaus nötigen Mikrowellenleistung. Die Zugabe von CO erhöht hingegen die TFE-Ausbeute geringfügig. Dabei kann ein linearer Anstieg mit steigendem CO-Anteil im Edukt-Gas festgestellt werden. Im Gegenzug sinken allerdings auch die Raum-Zeit-Ausbeuten infolge der Verdünnung. Die Zugabe von Difluormethan führte zu einer massiven Rußbildung und es konnte keine Erhöhung der TFE-Ausbeute beobachtet werden.

Abschließend kann festgehalten werden, dass durch die Reaktion 1. Ordnung die Reaktionstemperatur den größten Einfluss auf die Umsätze und TFE-Ausbeuten auch im Plasma hat. Dies konnte durch Experimente in einem „kalten“ Dielectric Barrier Discharge-Reaktor, in denen keine TFE-Ausbeuten beobachtet wurden, bestätigt werden (Kapitel 7.3). Die postulierten Modelle wurden durch einen Versuch über 12 Stunden validiert (Kapitel 7.4.6).

Im Rahmen des Projektes wurde abschließend eine energetische Bewertung des neuentwickelten Plasmaverfahrens und der klassischen R22 Route durchgeführt. Nach dieser ersten, an manchen Stellen vereinfachten Studie, ist das neuentwickelte Verfahren mit ca. 2,5 MJ pro mol Tetrafluorethylen rund 35 % energetisch günstiger als die klassische R22-Route mit ca. 4 MJ pro mol Tetrafluorethylen. Allgemein werden bei der R22-Route fünf Prozessschritte und bei der Plasma-Route lediglich vier Prozessschritte benötigt, von denen der Dampfreformer-Schritt eingespart werden kann, sofern alle Prozessschritte in einem Gesamtverfahren in einem Werk integriert werden sollten. Hier wird Vorteil des neuen Verfahrens sogar ohne energetische Berechnung sofort ersichtlich.

Weiteres ökologisches Potential bietet die Möglichkeit, die Vielzahl an unerwünschten Nebenprodukten (insb. HCl, R23, Tetrachlormethan), die beim R22 Verfahren generiert werden, durch das neue Verfahren zu vermeiden. Allerdings konnten dieser Vorteil im Rahmen der Studie aufgrund

der Schwierigkeiten bei der Bilanzierung und Verwertung weiteren möglichen Verwendung der Verbindungen nicht berücksichtigt werden. Insgesamt kann von einer deutlichen Reduzierung der Rohstoff-, Energie- und Abfallmenge bei Anwendung des neuen Verfahrens im industriellen Maßstab ausgegangen werden.

## 2 EINLEITUNG

Zur Erzeugung von teil- und vollfluorierten Polymeren ist die Herstellung der fluorolefinstämmigen Monomere Tetrafluorethylen und Hexafluorpropen ausgehend von Chlorgas, Methan und Kalziumfluorid über die sogenannte R22-Route nötig.

Im Gegensatz zu Ethan und Propan, die großtechnisch im Steamcracker erzeugt werden können, ist bei diesem komplexen, mehrstufigen und auf Chlorchemie basierenden Syntheseverfahren ein hoher Energieaufwand erforderlich. Es kommt aufgrund vieler chlorierter Zwischenprodukte zu einem hohen Aufkommen an wässriger, mit Flusssäure verunreinigter Salzsäure, die aufwendig entsorgt werden muss. Erschwerend kommt hinzu, dass das Hauptmonomer TFE aufgrund seiner Neigung spontan zu zerfallen, nicht transportiert werden darf, was eine direkte Weiterverarbeitung am Produktionsort bedingt.

Aus diesem Grund ist die Entwicklung neuer Prozesse und Reaktoren sinnvoll, die es ermöglichen, ausgehend von weniger reaktiven, chlorfreien Edukten die gewünschten Monomere zu erzeugen. Als Edukte für eine direkte Herstellung der Monomere stehen kurzkettige vollfluorierte n-Paraffinen, die im industriellen Maßstab durch die sogenannte elektrochemische Fluorierung hergestellt werden, zur Verfügung. Die Entwicklung solcher neuer Verfahren zur Erzeugung von Monomeren für Fluorpolymere ist in mehrfacher Hinsicht sinnvoll:

- Das Monomer TFE ist zur Herstellung von Spezialkunststoffen unablässig, da sie als Schlüsselkomponenten in der chemischen und biotechnologischen, der Automobil- und der Elektroindustrie benötigt werden.
- Die industrielle Einführung eines neuen Verfahrens ist wegen der relativ geringen Produktionsmenge der Monomer-Produkte und aufgrund der weltweit nur wenigen Produzenten möglich.
- Vermeidung von mit HF verunreinigter HCl-Abfallsäure (Dünnsäure), die nicht oder nur in geringen Mengen Weiterverwendung findet.
- Vermeidung von Nebenprodukten der R22-Pyrolyse (diverse Fluorchlorkohlenwasserstoffe)

Die Entwicklung des alternativen TFE-Syntheseverfahrens soll auf Basis eines Plasmaprozesses unter Zuhilfenahme heterogener Katalysatoren und durch den Einsatz eines Mikroreaktors erfolgen. Der Mikroreaktor bietet dabei die wesentlichen Vorteile eines hohen Oberflächen- zu Volumenverhältnis, was sich positiv auf Wärme- und Stofftransport auswirkt, der einfachen Skalierbarkeit durch Anlagenklonen und einer vereinfachten Sicherheitstechnik durch die geringen Stoffmengenströme. Dies ist insbesondere aufgrund

der durchgehend hohen Reaktionsenthalpien der endothermen Defluorierung sinnvoll, da der Wärmetransport in kleinen Strukturen einfach zu realisieren ist. Die Verwendung eines Plasmas ist insofern unumgänglich, als dass die Bindungsenergie zwischen dem Kohlenstoff und Fluoratome so hoch ist, dass eine thermische, thermodynamisch limitierte Zersetzung im Hinblick auf hohe TFE-Ausbeuten unmöglich ist. Durch das Plasma, bzw. unter Verwendung heterogener Katalysatoren kann u.U. ein Betriebsfenster ermittelt werden, in dem eine kontinuierliche Synthese von TFE aus vollfluorierten Kohlenwasserstoffen (KWSt) möglich ist.

Basis für diese Prozessentwicklung ist die Expertise zu alternativen Methoden der TFE-Synthese, die von Dyneon GmbH als kommerzieller Produzent von Fluorpolymeren, der InVerTec e.V. und der Uni Bayreuth in einem Entwicklungsvorhaben im Zeitraum 07.2007-09.2009 zur Rückgewinnung von TFE aus polymeren Vorstufen aufgebaut wurde. Die notwendige Expertise der Mikroreakorteknik bringt der Partner Mikrogas GmbH ein.

Die vorangegangene Verfahrensentwicklung zur Rückgewinnung von TFE aus Polymeren lieferte dabei wichtige Erkenntnisse zur plasmaunterstützten Reaktionsführung unter Beteiligung vollfluorierter Monomere, wie  $C_2F_4$  (TFE) und  $C_3F_6$  (HFP), welche nunmehr als Voraussetzung für die Entwicklung einer plasmaunterstützten TFE-Synthese aus chlorfreien Vorstufen genutzt werden.

### 3 Stand der Wissenschaft und Technik

#### 3.1 Herstellung von Tetrafluorethylen zur Erzeugung von Fluorpolymeren

Fluorpolymere sind bei High-Tech-Anwendungen wie z.B. im Halbleiterbereich, bei Elektro/Elektronik Systemen, als Dichtungen und korrosionsbeständiges Material im Umweltschutzbereich (Rauchgasentschwefelung, Verminderung von Benzinemissionen) und bei Technologien der Energiewandlung (z.B. Brennstoffzellen) aufgrund ihrer außergewöhnlichen Eigenschaften nicht substituierbar. Diese Eigenschaften sind z.B.:

- Dauereinsatztemperatur > 280 °C und Nichtentflammbarkeit
- Hohe Durchschlagfestigkeit und niedrige dielektrische Verluste
- Gute mechanische und Gleiteigenschaften
- Chemikalienresistenz, Biokompatibilität, Protonenleitfähigkeit

Daraus resultiert auch der Einsatz bei neuen anspruchsvollen Anwendungen, bei denen andere organische Polymere versagen. Da Fluorpolymere hochpreisige Produkte sind, dominiert deren Einsatz in der Technik, nicht im Konsumgüterbereich. Weltweit werden pro Jahr ca. 120.000 to. Fluorpolymer produziert. Diese lassen sich in folgende Segmente unterteilen:

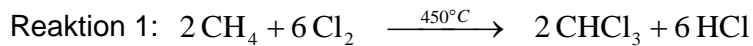
PTFE	55.000 jato
Perfluorierte Thermoplaste	25.000 jato
Teilfluorierte Polymere	40.000 jato

Zur Produktion dieser Mengen an Fluorpolymeren werden ca. 90.000 to Tetrafluorethylen (TFE) und 20.000 to Hexafluorpropylen (HFP) benötigt; daneben finden noch teilfluorierte Monomere wie z.B. Vinylidenfluorid (VDF) oder Vinylfluorid (VF) Anwendung.

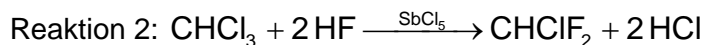
##### 3.1.1 Industrielle Tetrafluorethylen-Synthese

Das Monomer Tetrafluorethylen kann im Gegensatz zum Ethylen nicht im Steamcracker erzeugt werden, sondern muss über eine aufwendige mehrstufige Syntheseroute ausgehend von Methan, Chlorgas und HF, die aus Kalziumfluorid gewonnen wird, erzeugt werden, die im Folgenden dargestellt wird. Dabei stellt die bereits erwähnte R22-Route bzw. R22-Pyrolyse nur einen Syntheseschritt dar und das R22 muss zunächst selbst aufwendig hergestellt werden.

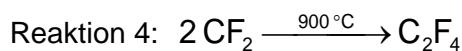
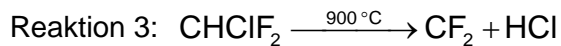
Ausgangspunkt bildet die partielle Chlorierung von Methan nach Reaktion 1, bei der jedoch nicht nur Trichlormethan, sondern auch zu rund 7% Tetrachlormethan gebildet wird, das als unerwünschtes Nebenprodukte entsorgt werden muss. Das entstehende Mono- und Dichlormethan wird durch Kreisführung zum Trichlormethan weiter umgesetzt.



Bei der Reaktion werden neben den erwähnten unerwünschten Chlormethanen auch Formal pro Mol Methan 3 Mol HCl gebildet. Der zweite Schritt (Reaktion 2) stellt die Umsetzung der Trichlormethans mit Flusssäure zum Difluorchlormethan unter Verwendung eines Antimonchlorid-Katalysators dar. Die Flusssäure wird dabei wie bereits erwähnt aus Kalziumfluorid unter Schwefelsäurezugabe erzeugt.



Das gewonnene Difluorchlormethan (R22) wird nun bei 800-900 °C pyrolysiert und es entsteht unter erneuter Abspaltung von HCl das Difluorcarben (Reaktion 3), welches direkt mit einem weiteren Difluorcarben zum Tetrafluorethylen dimerisiert (Reaktion 4).



Problematisch im letzten Syntheseschritt ist neben der Erzeugung von unerwünschten Nebenprodukten wie R23 die Verunreinigung der Salzsäure mit geringen Mengen an HF (ca. 1500 ppm).

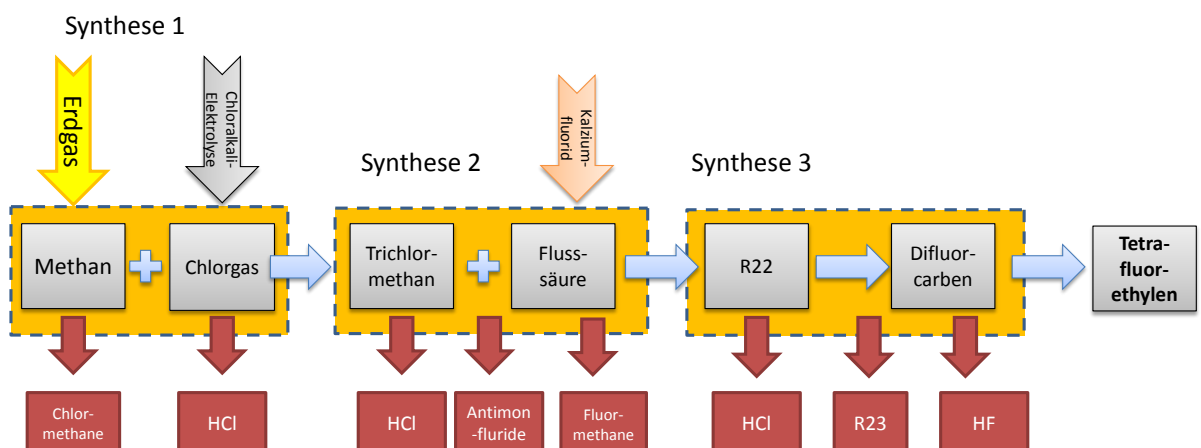


Abbildung 1: Schematische Darstellung der dreistufigen Syntheseroute zur Tetrafluorethylen-Erzeugung mit Kennzeichnung der Abfallstoffe

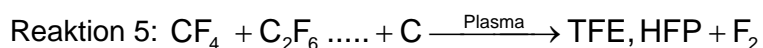


Aus der schematischen Abbildung 1, die die Prozessroute zur industriellen TFE-Gewinnung nochmals zeigt, wird die große Anzahl an Abfallstoffen deutlich, die durch die TFE-Synthese über die R22-Route erzeugt werden, die zum einen aufbereitet, getrennt und entweder weiterverwendet oder thermisch recycelt werden müssen. Auffällig dabei ist, dass in jedem Schritt Salzsäure anfällt, was zur Entwicklung neuer Verfahren u.a. dem hier dargestellten führte.

Die R22-Pyrolyse wird vornehmlich in Rohrreaktoren ausschließlich in der Gasphase durchgeführt. Es handelt sich dabei um eine Ultrapyrolyse, d.h. sehr hohe Temperaturen und sehr kurze Verweilzeiten sind nötig. Wissenschaftliche Arbeiten hierzu existieren z.B. von [1] oder [2], während die Patente [3] und [4] die großtechnische Verwertung beschreiben. Durch die endotherme Reaktion von ca. 64 KJ/mol tritt ein Temperaturgradient innerhalb der verwendeten Rohrreaktoren auf, was zu einem Umsatz und Selektivitätsrückgang führt. Die Ausbeuten in den Reaktoren liegen deshalb bei 30-40%, was allerdings auch so beabsichtigt ist, da bei niedrigen Umsätzen auch die Selektivität zum TFE sehr hoch ist und die bereits beschriebenen unerwünschten Nebenprodukte lediglich in geringen Mengen auftreten. Kim gibt hierzu eine reaktionstechnische Analyse [5].

### 3.1.2 Alternative chlorfreie Tetrafluorethylen-Synthese Routen

Erste Hinweise zur chlorfreien TFE-Synthese stammen aus einer US-Patentschrift von 1959 [6], die eine Synthese von perfluorierten Verbindungen (Perfluormethan, -ethan) unter Zusatz von Kohle im Lichtbogenplasma beschreibt:



Die Herstellung der perfluorierten Ausgangsmaterialien durch elementares Fluor, der Zusatz von Kohle sowie die Plasmalichtbogenquelle lassen das Verfahren als unwirtschaftlich und technisch unrealisierbar scheitern. In weiteren Patenten [7],[8] werden chlorfreie TFE/HFP-Synthesen beschrieben; allen diesen Verfahren ist gemeinsam, dass sie eine schlechte, unwirtschaftliche Ausbeute (z.B. durch Erzeugung von hochstabilen Verbindungen, die sich in dem Verfahren nicht weiter zu TFE umsetzen lassen) besitzen, ein überproportionaler Energieeintrag durch Lichtbögen – die großtechnisch nur schwer umzusetzen sind – notwendig ist oder spezielle Ausgangssubstanzen benötigt werden.

Wesentlich wirtschaftlicher bezüglich des Umsatzes und der Reaktionsbedingungen verläuft die oben gezeigte chlorfreie Synthese, wenn zu der Reaktionsmischung eine

sauerstoffhaltige Verbindung wie  $O_2$ ,  $O_3$ ,  $OF_2$ ,  $O_2F_2$ ,  $N_2O$  usw. gegeben wird. Es kann angenommen werden, dass sauerstoffhaltige Zwischenprodukte gebildet werden, die die Umsetzung der chemisch sehr stabilen Perfluoralkane zum Difluorcarben, der Vorstufe von TFE und HFP, begünstigen. Entsprechende Synthesen sind in [6] beschrieben worden.

Eine chronologische Analyse chlorfreier Tetrafluorethylen im Plasma ergibt folgendes Bild:

- Pat. [US2709192](#) beschreibt einen Prozess, bei dem in einem Lichtbogen (10 bis 50 V und von 10 bis 30 A) durch eine Kohlenstoffelektrode bei  $T=1700-4000^\circ\text{C}$  Tetrafluormethan ( $CF_4$ ) zu TFE umgesetzt wird. Die Produkte werden schnell auf Raumtemperatur innerhalb von  $10^{-3}$  bis  $10^{-1}$  Sekunden gequentscht. Das Plasma wird dabei durch Kohleelektroden erzeugt, die auch gleichzeitig Reaktionsteilnehmer darstellen und sich deshalb mit laufender Versuchszeit verbrauchen [9].
- Pat. [US3133871](#) beschreibt einen Prozess, bei dem Tetrafluormethan ( $CF_4$ ) bei einem Maximaldruck von 600 Pascal bei niedrigen  $T=750$  bis  $1200^\circ\text{C}$  zu 50 % in TFE umgesetzt werden. Hervorzuheben ist der niedrige Betriebsdruck des Verfahrens, beschrieben in Pat. [US3133871](#) [8].
- Pat. [US3009966](#) beschreibt einen Prozess, bei dem Fluoroform ( $CF_3H$ ) zu TFE und HFP bei moderaten Temperaturen von  $900-1200^\circ\text{C}$  und niedrigen (Unter)-Drücken von 3000 bis 30000 Pa umgesetzt wird. Drücke über 30000 Pa führen zur Bildung unerwünschter teilfluorierter KWSt (z.B.  $C_4HF_9$ ) [3].
- Pat. [US3471546](#) beschreibt einen  $N_2$ -Plasma Jet, bei dem Fluoroform ( $CF_3H$ ) in einem weiten Verweilzeitspektrum von 0.00001-10 Sekunden bei hohen Temperaturen von 1366 bis 13665 K zu TFE umgesetzt werden. Als Betriebsdruck schlägt Pat. [US3471546](#) Atmosphärendruck vor. Neben dem Stickstoff-Plasma liegt der Hauptunterschied zu klassischen Verfahren in den um eine Größenordnung höheren Betriebs-Temperaturen [10].
- Pat. [US3904501](#) beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Monofluorierten-Verbindungen in einem Plasma Wirbelschicht-Reaktor bei Temperaturen von 450 bis  $600^\circ\text{C}$  mit einer Kohlenstoffelektrode und Fluorgas ( $F_2$ ) in einem Fluorgasplasma. Das Plasma wird durch ein 20 Mhz RF-Generator erzeugt, der Leistungen bis zu 1 GW erreicht. Der Betriebsdruck des Fluorplasmas wird in Pat [US3904501](#) nicht

genau beschrieben und lediglich mit „gering“ angegeben. Hervorzuheben sind der geringe Betriebsdruck und der Energie-Eintrag mit einer RF-Quelle [11].

- Pat. [US4849554](#) beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von TFE und HFP aus Chlordifluormethan ( $\text{CHClF}_2$ ) in einem induktiv geheizten Fluid-permeablen Reaktor mit einem Umsatz von 70 %. Die Betriebsdaten lauten wie folgt: Temperatur 800 bis 980 °C, Verweilzeit = 0,1 bis 5 mal  $10^{-4}$  s [12].
- Pat. [US4898645](#) beschreibt ein Verfahren, bei dem aus  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$  Fluor-KWSt, die auch Cl und Wasserstoff enthalten können, ein Produktgas in einem elektrisch (induktiv) beheizten Rohr erzeugt wird, das aus 20 bis 70 % TFE besteht. Der Betriebs-Druck wird mit 0,15 bis 0,5 MPa angegeben. Im Gegensatz zu einem Plasma-Verfahren wird die nötige Reaktionstemperatur konventionell über eine elektrische Heizung eingebracht [13].
- Pat. [US4973773](#) beschreibt einen Prozess, der in einem mindestens 2000 K heißen Argongas Tetrafluormethan  $\text{CF}_4$  und bei einem Druck von 0,2 bis 10 bar zu 60% TFE reagieren lässt. Das Argongas wird entweder über eine Gleichspannungsentladung (DC-arc) oder über einen RF-Generator geheizt. Das Argon und die Edukt-Gase können durch ein Plasma geschickt werden (z.B. E-Gun). Die Produkte werden schnell (0,002-0,1 Sekunden) auf Temperaturen unter 800 K gequentscht. Im Gegensatz zum vorgestellten Verfahren werden hohe Temperaturen von mindestens 2000 K und ein RF-Generator zum Energieeintrag benötigt [14].
- Pat. [US5611896](#) beschreibt detailliert einen Prozess bei dem TFE, HFP und eine Vielzahl anderer fluorierter Produkte in einem (DC)-Plasma bei 4000K ( $100\text{A}/\text{cm}^2$ ) erzeugt wird. Dabei wird außerdem das Quenschen der Reaktionsprodukte innerhalb 0.01-1 Sekunden auf unter 800 K besprochen [15].
- Pat. [WO/1999/059385](#) beschreibt einen Plasma Jet in dem z.B.  $\text{Ar}+\text{C}_3\text{F}_8$  bei Drücken von  $10^3$  to  $10^6$  Pa umgesetzt werden kann. Die Energie von  $10^0$  bis  $10^3$  W Leistung und einer Spannung  $10^1$  to  $10^4$  V kann auf unterschiedliche Art eingebracht werden. Die Autoren geben unterschiedliche Verwendungsmöglichkeiten z.B. zur Aktivierung von Einsatzstoffen in Laboratorien bei der Glas-Herstellung oder in der Medizin an [16].

- Pat. [US6624337](#) beschreibt ein Verfahren zur Pyrolyse von Fluorolefinen aus Oktafluorocyclobutan bei 300 bis 600°C bei einem Druck von bis zu 3 MPa in einem induktiv beheizten Reaktor aus Kohlenstoff oder Metall. Im Gegensatz zum vorgestellten Verfahren wird ausschließlich Oktafluorocyclobutan verwendet, das in einem konventionellen Reaktor pyrolysiert wird [17].
- Pat. [US6919015](#) beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Fluorolefinen aus Produkten der elektrochemischen Fluorierung bei Temperaturen von 900 bis 2000 °C [19].

Die insgesamt wenigen Beschreibungen für eine chlorfreie TFE-Synthesen lassen sich derzeit weder technisch realisieren noch sind sie wirtschaftlich nutzbar. Allen gemein ist die kurze Verweilzeit von maximal 200 ms, was auch anhand der Arbeit von Kim gezeigt werden kann [21].

Weitere Synthese- und Prozessstrategien können aus dem Bereich der Halbleitertechnologie zur Plasmachemie des  $\text{CF}_4$  abgeleitet werden [22], [23], [24] sowie aus Untersuchungen, die sich mit Prozessen zur vollständigen Degradation perfluorierter Kohlenwasserstoffe im Plasma [25] ebenso wie der katalytischen oxidativen Zersetzung dieser Verbindungen [26] befassen.

### 3.1.3 Elektrochemische Fluorierung

Bei der Elektrochemischen Fluorierung können ausgehend von Flusssäure und kurzkettigen Aliphaten die korrespondierenden fluorierten Kohlenwasserstoffe erzeugt werden, die wiederum als Edukte der beschriebenen chlorfreien TFE-Synthese dienen. Die Betriebsdaten des Prozesses lauten wie folgt: Betriebsparameter: Spannung: 5 – 8 V; Anodenstrom: 0,2 – 0,6 A/dm<sup>2</sup>; Elektrolyt: wasserfreie HF, mit Leitsalzen (NaF, LiF); Temperatur: 0 °C.

Dabei können lediglich teil- und vollfluorierte Paraffine erzeugt werden [27]. Die direkte Erzeugung von Fluor-Olefinen über die elektrochemische Fluorierung ist nach heutigem Wissensstand nicht möglich.

Tabelle 1: Produktzusammensetzung bei der elektrochemischen Fluorierung sowie schematische Prozessdarstellung [27]

Feed	Produkt	Ausbeuten
CH <sub>4</sub>	CF <sub>4</sub>	8 %
	CF <sub>3</sub> H	11 %
	CF <sub>2</sub> H <sub>2</sub> , CFH <sub>3</sub>	Spuren
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>2</sub> F <sub>6</sub>	16 %
	C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> H	10,3 %
	C <sub>2</sub> F <sub>4</sub> H <sub>2</sub>	10 %
	CF <sub>4</sub>	0,3 %
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>3</sub> F <sub>8</sub> , C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> H	insg. 30 %
	CF <sub>4</sub> , C <sub>3</sub> F <sub>6</sub> H <sub>2</sub>	Spuren
n-C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	CF <sub>4</sub>	10,4 %
	C <sub>2</sub> F <sub>6</sub>	3 %
	n-C <sub>8</sub> F <sub>18</sub>	12,5 %

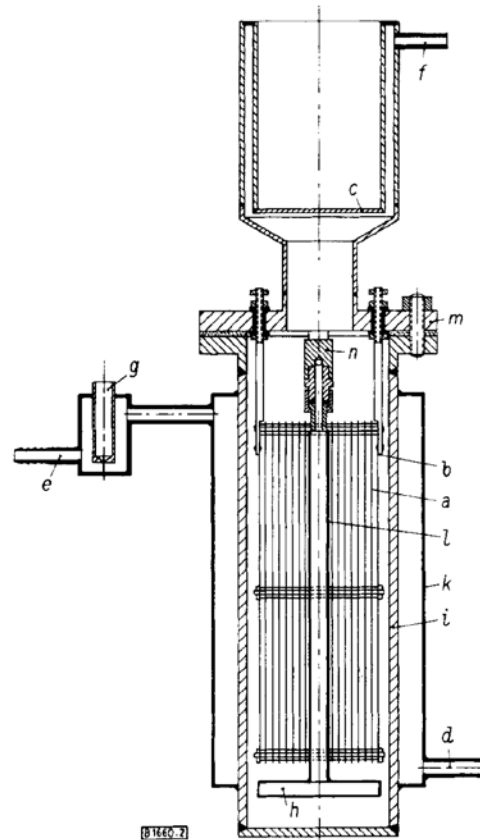
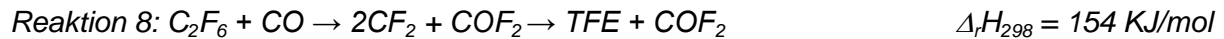
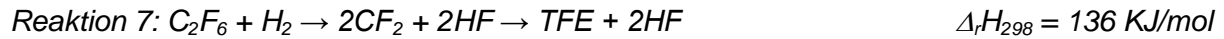


Tabelle 1 zeigt eine typische Zusammensetzung, der durch das elektrochemische Fluorierungsverfahren erzeugten Produkte. Für die weitere Verwendung im Projekt kamen insb. die gasförmigen Verbindungen Perfluorethan, Perfluorpropan und Perfluorbutan in Frage.

### 3.1.4 Reaktionstechnische Untersuchungen

Bei der angestrebten Reaktion handelt es sich um eine extrem endotherme partielle Defluorierung von vollfluorierten Kohlenwasserstoffen. Betrachtet man die endotherme Reaktion eines vollfluorierten Eduktes z.B. C<sub>2</sub>F<sub>6</sub> zu Tetrafluorethylen, so entsteht pro Formelumsatz ein Mol Fluorgas, das durch einen Reaktionspartner wie z.B. H<sub>2</sub> oder CO abgefangen werden muss bzw. sollte. Durch Zugabe der Fluor-Akzeptorgasen kann die

extrem hohen Reaktionsenthalpien von über 600 KJ/mol auf rund 150 KJ/mol abgesenkt werden.



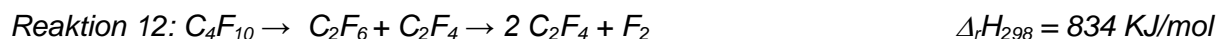
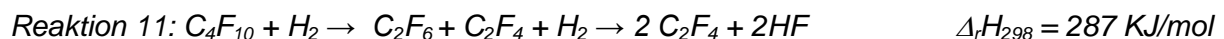
Als Reaktionspartner sind neben  $H_2$  und  $CO$  auch Difluormethan angedacht:



Die Dimerisierungsreaktion des Difluorcarbens erfolgt dabei jeweils immer extrem schnell und ist ohne Aktivierungsenergie durchführbar, d.h. die Reaktionsrate ist zu jeder Temperatur gleich schnell was kinetische Messungen (u.A. [28]) zeigen. Das in Reaktion 8 gebildete sehr giftige Fluorphosgen, wird in der Quenche exotherm wieder zu HF umgesetzt.



Im Falle von Perfluorbutan ergibt sich folgende Reaktion:



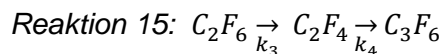
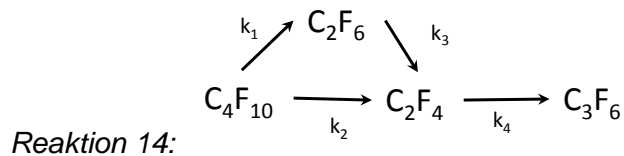
D.h. hinsichtlich der TFE-Ausbeute können aus Perfluorbutan 2 Mol TFE erzeugt werden, da der zweite Reaktionsschritt eine Folgereaktion nach Reaktion 6 ist.

TFE kann noch zu HFP weiterreagieren:



Bei allen gezeigten Defluorierungs-Reaktionen handelt es sich um extrem endotherme Reaktionen, die Reaktionsenthalpien variieren zwischen 130 und über 700 KJ/mol.

Es ergeben sich zwei Reaktionsnetzwerke ausgehend von entweder  $C_2F_6$  oder  $C_4F_{10}$ :



Für die TFE-Ausbeute ergibt sich bei der Verwendung von  $C_4F_{10}$  demnach

$$A_{TFE} = \frac{[TFE]}{[C_4F_{10}, 0]} \frac{1}{2} = S_{TFE} U_{C_4F_{10}} \quad (0.1)$$

bezüglich Perfluorbutan und

$$A_{TFE} = \frac{[TFE]}{[C_2F_6, 0]} = S_{TFE} U_{C_2F_6} \quad (0.2)$$

für Perfluorethan ( $C_2F_6$ )

Die Konzentrationen eines betreffenden Stoffes werden üblicherweise geklammert, der Index 0 beziffert die Eingangs oder Startkonzentration:

$$[C_2F_6, 0] = c_{C_2F_6}|_{t=0} \quad (0.3)$$

Nach Reaktion 6 bis Reaktion 9 ist der rein formelle Ansatz eine Reaktion 2. Ordnung für die Abreaktionsrate von  $C_2F_6$  gegeben durch:

$$-r_{C_2F_6} = -\frac{d[C_2F_6]}{d\tau} = k_{C_2F_6} [CO/H_2][C_2F_6] \quad (0.4)$$

Allerdings kann bei fast allen Pyrolysevorgängen von Fluorkohlenwasserstoffen eine Reaktion 1. Ordnung angenommen werden, wie z.B. bei der Pyrolyse von PTFE [29] oder von R22 [5] weshalb gilt:

$$r_{C_2F_6} = -\frac{d[C_2F_6]}{d\tau} = k_{C_2F_6} [C_2F_6] \quad (0.5)$$



Trennen der Variablen und Integration liefert:

$$\int \frac{d[C_2F_6]}{[C_2F_6]} = -k_{C_2F_6} \int d\tau \rightarrow \ln([C_2F_6]) = A - k_{C_2F_6}\tau \quad (0.6)$$

$$[C_2F_6](\tau) = e^{A - k_{C_2F_6}\tau} = B e^{-k_{C_2F_6}\tau} \quad (0.7)$$

Die Integrationskonstante B bestimmt sich mit der Anfangsbedingung, dass zum Zeitpunkt Null, also beim Eintritt in den Reaktor die Eingangskonzentration vorliegt:

$$[C_2F_6](\tau = 0) = [C_2F_6, 0] = B \quad (0.8)$$

Somit ergibt sich für eine Reaktion 1. Ordnung im Rohrreaktor:

$$[C_2F_6](\tau) = [C_2F_6, 0] e^{-k_{C_2F_6}\tau} \quad (0.9)$$

Der Umsatz ergibt sich daraus zu:

$$U_{C_2F_6} = \frac{[C_2F_6, 0] - [C_2F_6](\tau)}{[C_2F_6, 0]} = \frac{[C_2F_6, 0] - [C_2F_6, 0] e^{-k_{C_2F_6}\tau}}{[C_2F_6, 0]} = 1 - e^{-k_{C_2F_6}\tau} \quad (0.10)$$

Aus Gl. (0.10) wird nochmal ersichtlich, dass der Umsatz für eine Reaktion 1. Ordnung konzentrationsunabhängig ist.

Die Ausbeute der einzelnen Spezies lässt sich danach einfach berechnen indem Gl. (0.10) in Gl. (0.2) eingesetzt wird:

$$A_{TFE} = S_{TFE} U_{C_2F_6} = S_{TFE} (1 - e^{-k_{C_2F_6}\tau}) \quad (0.11)$$

Die Selektivität stellt dabei die Konzentration der gebildeten Komponente bezogen auf die Konzentrationsdifferenz der Einsatzkomponente dar (gebildete Produktmenge / verbrauchte Eduktmenge), exemplarisch hier für Tetrafluorethylen:

$$S_{TFE} = \frac{[TFE]}{[C_2F_6, 0] - [C_2F_6]} \quad (0.12)$$

Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k gehorcht für die Pyrolyse von Fluorkohlenwasserstoffen dem Arrheniusgesetz, was durch zahlreiche Arbeiten gezeigt werden konnte (u.A. [29], 5, 30).

$$k_{C_2F_6}(T) = k_{C_2F_6, 0} e^{-\frac{E_A}{RT}} \quad (0.13)$$

mit der Gaskonstante  $R$ , dem Häufigkeitsfaktor  $k_{C_2F_6,0}$  und der Aktivierungsenergie  $E_A$ . Die beiden letztgenannten Parameter lassen sich durch eine Auftragung im Arrheniusdiagramm aus Umsatz, Zeit und Temperaturkurven ermitteln.

Unter der Annahme, dass Perfluorbutan zu je einem TFE und einem  $C_2F_6$ -Molekül reagieren und das  $C_2F_6$  weiter zum TFE reagieren kann, können basierend auf Reaktion 14 folgende Bilanzgleichungen aufgestellt werden:

$$-r_{C_4F_{10}} = -\frac{d[C_4F_{10}]}{d\tau} = k_{12}(T)[C_4F_{10}] \quad (0.14)$$

$$r_{C_2F_6} = \frac{d[C_2F_6]}{d\tau} = k_1(T)[C_4F_{10}] - k_3(T)[C_2F_6] \quad (0.15)$$

$$r_{C_2F_4} = \frac{d[C_2F_4]}{d\tau} = k_2(T)[C_4F_{10}] + k_3(T)[C_2F_6] - k_4(T)[C_2F_4] \quad (0.16)$$

$$r_{C_3F_6} = \frac{d[C_3F_6]}{d\tau} = k_4(T)[C_2F_4] \quad (0.17)$$

mit

$$k_{C_4F_{10}}(T) = k_1(T) + k_2(T) = k_{12}(T) \quad (0.18)$$

$$k_{C_2F_6}(T) = k_3(T) \quad (0.19)$$

Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten (Gl. (0.18) und Gl. (0.19)) lassen sich aus den Umsätzen der jeweiligen Pyrolyseversuche bestimmen. Die Integration ergibt nach Levenspiel [31] für den Fall, dass die Anfangskonzentrationen der Produkte gleich null sind:

$$\frac{[C_4F_{10}](\tau)}{[C_4F_{10}]_{ein}} = e^{-k_{12}(T)\tau} \quad (0.20)$$

$$\frac{[C_2F_6](\tau)}{[C_4F_{10}]_{ein}} = \frac{k_1}{k_{12} - k_3} \left[ \left( \frac{[C_4F_{10}](\tau)}{[C_4F_{10}]_{ein}} \right)^{\frac{k_3}{k_{12}}} - \frac{[C_4F_{10}](\tau)}{[C_4F_{10}]_{ein}} \right] \quad (0.21)$$

$$\frac{[C_2F_4](\tau)}{[C_4F_{10}]_{ein}} = \frac{k_1 k_3}{k_3 - k_{12}} \left[ \left( \frac{[C_4F_{10}](\tau)}{[C_4F_{10}]_{ein}} \right)^{\frac{k_3}{k_{12}}} \frac{1}{k_3} - \frac{[C_4F_{10}](\tau)}{[C_4F_{10}]_{ein}} \frac{1}{k_{12}} \right] + \frac{k_1}{k_{12}} \quad (0.22)$$

$$\frac{[C_3F_6](\tau)}{[C_2F_4]} = e^{-k_4(T)\tau} \quad (0.23)$$

Die maximale Ausbeute an  $C_2F_6$  kann folgendermaßen berechnet werden:

$$\frac{[C_2F_6]_{max}}{[C_4F_{10}]_{ein}} = \frac{k_1}{k_{12}} \left( \frac{k_{12}}{k_3} \right)^{k_3/k_3 - k_{12}} \quad (0.24)$$

Für die maximale TFE gilt für die beiden Einsatzstoffe:

$$C_4F_{10} \quad \frac{[C_2F_4]_{max}}{[C_4F_{10}]_{ein}} = \frac{k_2}{k_{12}} \left( \frac{k_{12}}{k_3} \right)^{k_3/k_3 - k_{12}} \quad (0.25)$$

$$C_2F_6 \quad \frac{[C_2F_4]_{max}}{[C_2F_6]_{ein}} = \left( \frac{k_2}{k_4} \right)^{k_4/k_4 - k_2} \quad (0.26)$$

Die zugehörige Verweilzeit bei der die maximale TFE, bzw.  $C_2F_6$ -Ausbeute berechnet sich folgend:

$$C_4F_{10} \quad \tau_{C_2F_4|max} = \frac{\ln\left(\frac{k_3}{k_{12}}\right)}{k_3 - k_{12}} \quad (0.27)$$

$$C_2F_6 \quad \tau_{C_2F_4|max} = \frac{\ln\left(\frac{k_4}{k_2}\right)}{k_4 - k_2} \quad (0.28)$$

Die Verweilzeit allgemein berechnet sich folgendermaßen:

$$\tau = \frac{V_{Reaktor}}{\dot{V}_{Feed}(T)} = \frac{L_{Reaktor}}{u_{Feed}(T)} \quad (0.29)$$

Wobei darauf geachtet werden muss, die korrekte, temperaturkorrigierte Strömungsgeschwindigkeit bei Reaktionsbedingungen zu verwenden:

$$u_{Feed}(T) = \frac{T_{Reaktor}}{T_0} u_{Leerrohr|T_0} \quad (0.30)$$

#### 4 ZIEL UND UMFANG DES VORHABENS

Ausgehend von vollfluorierten kurzkettigen Kohlenwasserstoffen soll über unterschiedliche Konvertierungsmethoden ein Verfahren entwickelt werden, das eine kontinuierliche Herstellung von Tetrafluorethylen und Hexafluorpropylen ermöglicht, ohne dabei chlorierte Zwischenprodukte erzeugen zu müssen. Die Entwicklung des Plasmaverfahrens erfolgte dabei über mehrer Stufen:

- Auffindung einer geeigneten Syntheseroute (LS WV/InVerTec/Dyneon)
- Entwicklung eines skalierbaren Prozesses (InVerTec/Dyneon/Mikroglas)
- Skalierung der chlorfreien TFE Synthese (Dyneon/InVerTec)
- Entwicklung neuer Mikroreaktoren (Mikroglas/LS WV)

Mit den bestimmten Parametern wird ein Mikroreaktor gefertigt und getestet.

Als alternativer Syntheseweg zur Umsetzung von perfluorierten Kohlenwasserstoffen im Plasma wird neben einer katalysierten Umsetzung, die Umsetzung in einer Plasma-Torch untersucht. Für die katalysierte Umsetzung wurden aus den Pulvern der Metalloxide Mangan(IV)oxid,  $MnO_2$ , Mangan(III)oxid,  $Mn_2O_3$ , Kupfer(II)oxid,  $CuO$ , und Kupfer(I)oxid,  $Cu_2O$  Mischungen hergestellt und hinsichtlich ihrer Stabilität in wasserstoffhaltiger Atmosphäre untersucht.

## 5 ARBEITSPLAN

<b>5.1 AP1: Untersuchungen zur Ermittlung der Prozessfenster</b>	<p>Die Untersuchungen erfolgen gemäß dem in Abbildung 1 gezeigtem Schema. Die Aufgabenverteilung ist wie folgt:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Thermodynamische Analyse zur Ermittlung der Konzentrations-, Druck- und Temperaturbedingungen (LS WV).</li> <li>• Katalysator-Synthese und –Charakterisierung (LS WV)</li> <li>• Vorversuche zur TFE-Synthese aus <math>CF_4</math> und CO im von außen beheiztem Rohreaktor, homogen und heterogen katalysiert, Einfahren der on-line Analytik (LS WV, InVerTec, Prozesskontrolle in Kooperation Dyneon und Mikroglas)</li> <li>• Übertragung auf Plasma-Torch, o. Katalysator (InVerTec)</li> <li>• Synthese von TFE durch Remote-Plasma Aktivierung und Reaktion am Katalysator (InVerTec, LS WV)</li> <li>• Begleitende Korrosionsuntersuchungen (LS WV)</li> </ul>
<b>5.2 AP2: Entwicklung und Bau eines Plasma Mikroreaktors und einer entsprechenden mikroverfahrens- technischen Anlage</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• DBD-Plasma, wie in [32] beschrieben (InVerTec, Mikroglas)</li> <li>• Antennenentwicklung für Mikroglasreaktor (InVerTec)</li> <li>• Katalysator-Beschichtung des Mikroreaktors (LS WV)</li> <li>• Bau des Mikroreaktors und der mikroverfahrenstechnischen Anlage (mikroglas)</li> <li>• Installation des Mikroreaktors, Anschluss an Analytik und Prozessdiagnostik (Mikroglas, InVerTec)</li> <li>• Beste Synthese in den Mikroreaktor übertragen, Parameterstudien hinsichtlich Wandtemperatur (InVerTec, mikroglas)</li> <li>• Optimierung der Mikroreaktoren und der Anlage nach den aktuellen Testergebnissen (mikroglas)</li> </ul>
<b>5.3 AP3: Prozessfenster Untersuchungen im Mikroreaktor, Vergleich mit Plasm</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Parameterübertragung zwischen Plasma-Torch und Mikroreaktor (InVerTec, Mikroglas)</li> <li>• Sensitivitätsanalyse (LS WV und InVerTec)</li> <li>• Parameterstudie im Plasma-Mikroreaktor, m/o Katalyse homogen/heterogen (InVerTec, LS WV, Dyneon)</li> </ul>
<b>5.4 AP4: Verallgemeinerun g der Prozessbedingun gen, Konzeptstudie Wirbelschichtpro zess</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Scale-up Studien zur Übertragung auf Wirbelschichtprozess (InVerTec, Dyneon)</li> </ul>
<b>5.5 AP5: Entwicklung neuer mikroverfahrens- technischer Anlagen</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Übertragung der Mikroglas-Geometrie auf Graphit oder Metalllegierungen als Reaktorwerkstoff (Mikroglas)</li> <li>• Herstellungstechnologie, Fertigungsgrenzen (alle)</li> <li>• Validierung für unterschiedliche Prozesse (InVerTec, Mikroglas)</li> <li>• Vermarktungskonzept neue Mikroreaktoren (Mikroglas)</li> </ul>

Das Projekt war auf 2 Jahre befristet und wurde kostenneutral um 4 Monate verlängert. Die Parameterstudien im Plasma-Mikroreaktor und in der Labor-Plasma-Anlage sollten am Ende des Projektes die notwendigen Parameter für eine konzeptionelle Untersuchung des Scale-up liefern.

## 6 Planung, Konzeption, Bau und Inbetriebnahme der Anlage (AP1 & AP2)

### 6.1 Ermittlung der Prozessfester zur TFE-Synthese (AP1)

Aus der Literatur [33] und theoretischen Berechnungen [34] ist bekannt, dass für eine rein thermische Aktivierung zur direkten quantitativen Umsetzung der technisch verfügbaren Edukte  $\text{CF}_4$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{HF}$ , und  $\text{C}_2\text{F}_6$  zu TFE und HFP Temperaturen von über 1500 K notwendig sind. Die notwendige Reduzierung dieser Reaktionstemperatur sollte durch

- physikalische Aktivierung (Plasma) und
- katalytische Aktivierung durch heterogene Katalyse mit Hopcalit® - Katalysatoren

erreicht werden. Das Schema der Zusammenhänge von Prozess- und Anlagentypen ist in Abbildung 2 gezeigt. Der Anspruch an die Versuchsanlagen ist die möglichst variable Kombination von Prozessparametern, da nur wenig validierte Daten zur verfahrenstechnischen Auslegung der Reaktoren zur Verfügung stehen.

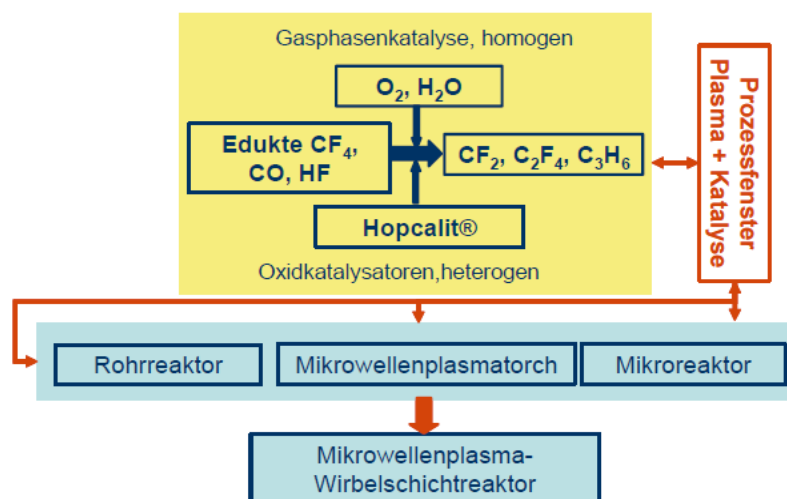


Abbildung 2: Synthese- und Reaktorkonzeption zur chlorfreien TFE Synthese

Im Rohrreaktor (konventionelle / dielektrische Beheizung) sollten heterogene Katalysatorsysteme vermessen werden. Der Mikrowellenplasmareaktor sollte neben der Erforschung der Plasmachemie bei verschiedenen Kombinationen der Edukte auch zur Untersuchung von Kombinationen Plasma- / heterogene Katalyse eingesetzt werden. Der Mikroreaktor sollte ebenfalls die komplette Bandbreite an Untersuchungen ermöglichen, wobei zunächst der Focus auf die Erzeugung eines stabilen Plasmas bei Synthesebedingungen ist.



### 6.1.1 Thermodynamische Analyse

Aus der Literatur (eine Übersicht bietet z.B. [35]) ist bekannt, dass die Bildung von TFE und HFP über Difluorcarben erfolgt. In Stoßwellenversuchen zur Untersuchung der Kinetiken der für dieses Projekt relevanten Reaktionen [34] wurde das  $\text{CF}_2$  als Markersubstanz für den Nachweis der Synthesereaktion zum TFE genutzt. Zur Ergänzung der reaktionstechnischen Kenndaten aus diesen Untersuchungen wurden thermodynamische Gleichgewichte mit der Software HSC® berechnet, um mögliche Prozessfenster weiter einzugrenzen.

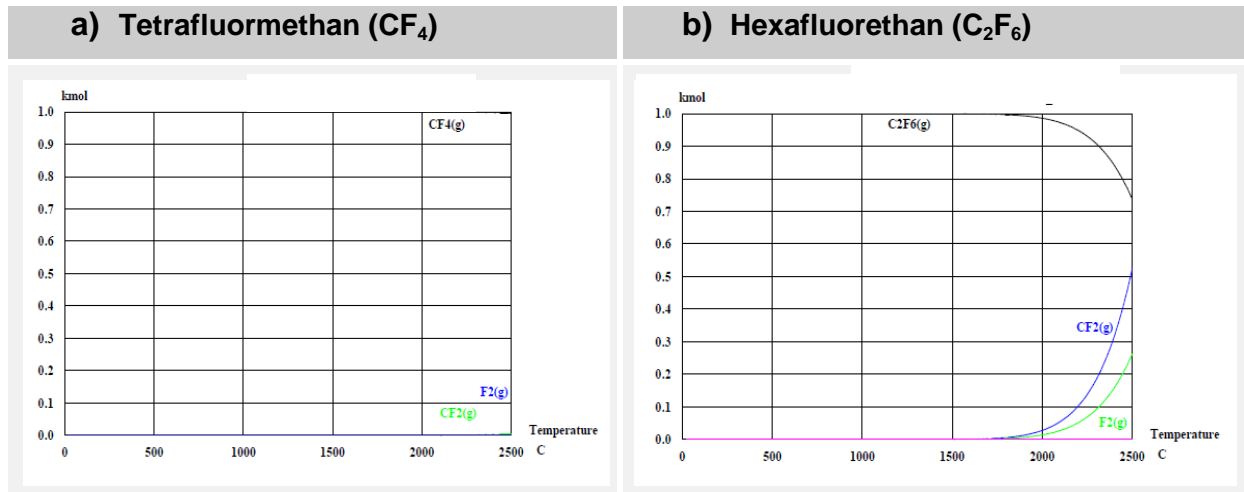


Abbildung 3: Vergleich des thermodynamischen Gleichgewichtes in Abhängigkeit von der Temperatur bei 1 bar

Die Abbildung 3 zeigt den Vergleich der Thermodynamik der niederen perfluorierten Alkane ohne Zusätze. Im gesamten betrachteten Temperaturbereich ist  $\text{CF}_4$  nahezu stabil (Abbildung 3 a), während bei  $\text{C}_2\text{F}_6$  infolge der hohen endothermen Reaktionsenthalpie (vgl. Reaktion 6) erst ab  $2000^\circ\text{C}$  eine Zersetzung zum Difluorcarben und  $\text{F}_2$  einsetzt (Abbildung 3 b).

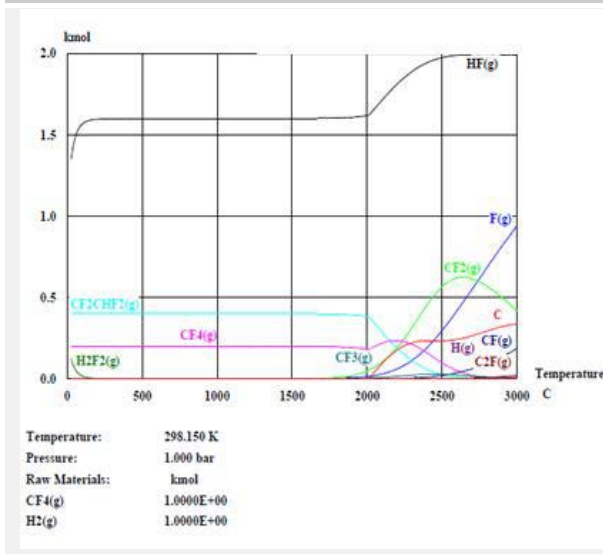
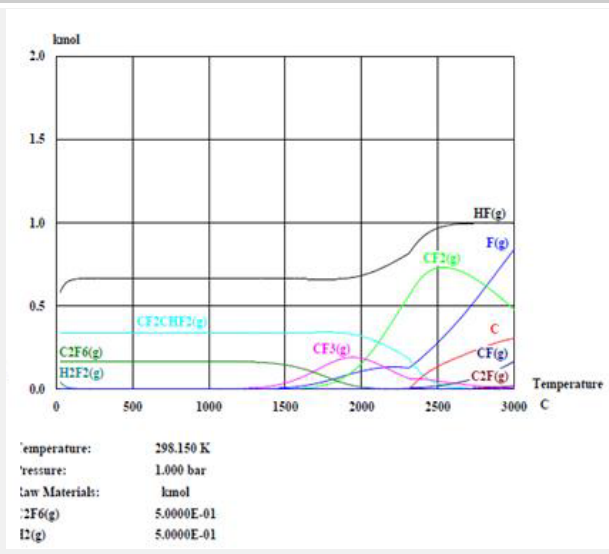
**a) Molverhältnis  $CF_4/H_2 = 1$** 

**b) Molverhältnis  $C_2F_6/H_2 = 1$** 


Abbildung 4: Vergleich des thermodynamischen Gleichgewichtes mit äquimolaren Mengen bezüglich der  $CF_2$  Bilanz

Wird, wie in Abbildung 4, ein Akzeptor für die überschüssigen F – Atome der Reaktion beigegeben, so ist auch die Bildung von  $CF_2$  aus  $CF_4$  unterhalb von  $2500^\circ C$  möglich. Die Hauptreaktionen entsprechen:



Die maximale theoretische thermodynamisch begründete Ausbeute bezüglich des eingesetzten  $CF_2$  beträgt von

Reaktion 16 63% ( $2640^\circ C$ ) mit  $CF_4$  und für Reaktion 17 73% ( $2510^\circ C$ ) mit  $C_2F_6$  als Edukt, obwohl in beiden Fällen die überschüssigen Fluoratome mit Wasserstoff abgedeckt sind. Auch findet bei  $C_2F_6$  als Edukt die  $CF_2$  Bildung schon bei niedrigeren Temperaturen statt. Diese Berechnungen sind weitgehend durch die Ergebnisse der Stoßwellenexperimente von Luther und Troe bestätigt [34].

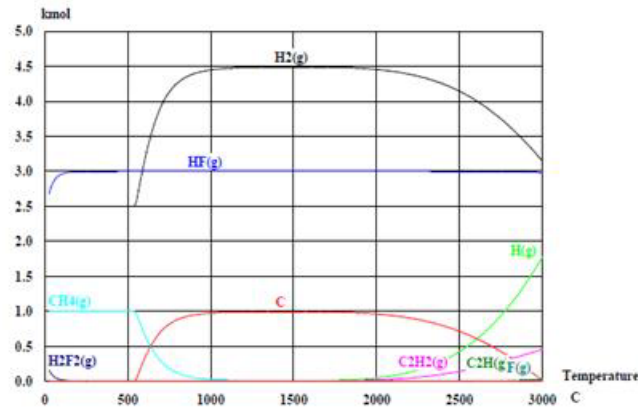


Abbildung 5: Thermodynamik der Reaktion 17 unter 12-fachem H<sub>2</sub> Überschuss

Auch der in den Experimenten von Luther und Troe [34] nachgewiesene Einfluss eines H<sub>2</sub> Überschusses, die Ausbeute an CF<sub>2</sub> drastisch zu verringern, kann durch theoretische Berechnungen bestätigt werden. Die Berechnungen sind in Abbildung 5 dargestellt. C<sub>2</sub>F<sub>6</sub> wird vollkommen in C und HF umgewandelt.

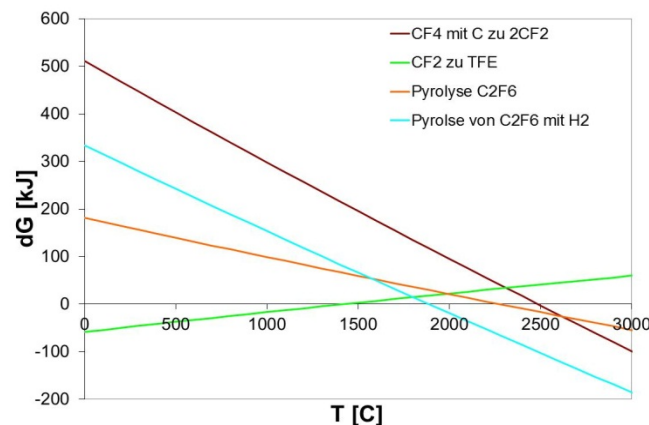


Abbildung 6: Mit HSC® berechnete Gibbs Energie einiger ausgewählter Reaktionen.

Der Verlauf der Gibbs Energie in Abbildung 6 verdeutlicht noch einmal die Ergebnisse. Die Pyrolyse von C<sub>2</sub>F<sub>6</sub> zu CF<sub>2</sub> wird durch Zugabe von H<sub>2</sub> begünstigt, die Reaktion läuft schon ab 1800 °C freiwillig ab. Die Pyrolyse von CF<sub>4</sub> kann auch durch Zugabe von C so beeinflusst werden, dass sie ab 2500 °C abläuft. Die wichtigste Erkenntnis ist, dass das Gleichgewicht bei der Bildung von TFE aus CF<sub>2</sub> nur unterhalb von 1500 °C auf der Seite von TFE liegt. Zwischen den Synthesetemperaturen zum CF<sub>2</sub> und der Bildungstemperatur von TFE liegen also in jedem Fall mehrere 100 °C. Aus diesem Grund ist es wichtig, dass das Pyrolyseabgas mit dem CF<sub>2</sub> möglichst schnell und weit unter 1500 °C gequentscht wird.

## 6.1.2 Katalysatorsysteme

Als alternativer Syntheseweg zur Umsetzung von perfluorierten Kohlenwasserstoffen im Plasma ist eine katalysierte Umsetzung oder eine Kombination aus beidem denkbar.

Die Abbildung 7 zeigt ein Schema, in dem die drei möglichen Syntheserouten von  $\text{CF}_4$  ausgehend zum Difluorcarben eingezeichnet sind: rein thermische Aktivierung, mit Fluorakzeptor und katalytische Aktivierung. In dem Schema sind nur homogene Reaktionen aufgezeigt, für die Katalyse über Formyl-Kationen sind aber auch feste, oxidierende Katalysatoren für eine heterogene Katalyse denkbar.

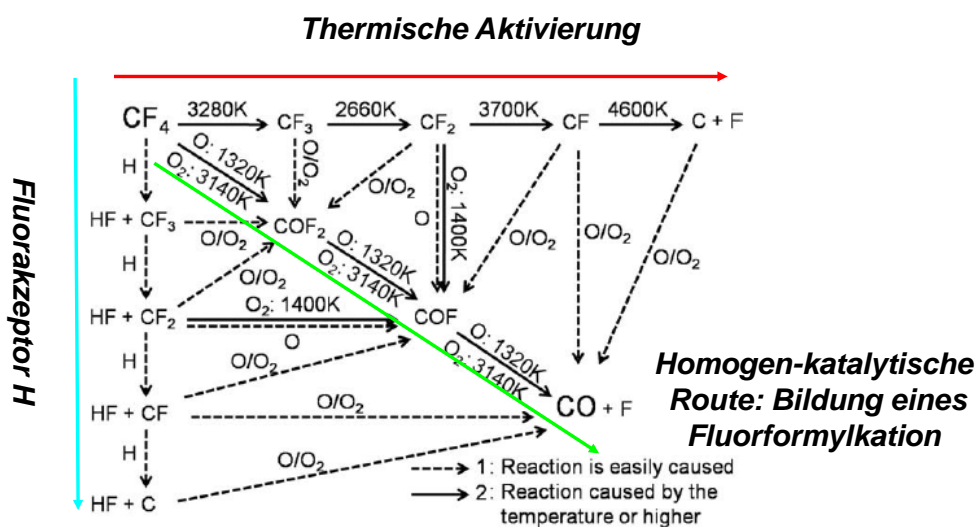


Abbildung 7: Die drei möglichen Wege der Difluorcarben-Bildung aus  $\text{CF}_4$  [33]

Deshalb wurde als ein möglicher Katalysator das Hopcalit®-System untersucht. Dabei handelt es sich um eine Mischung aus Kupferoxid und Manganoxid in jeweils unterschiedlichen Oxidationsstufen. Hopcalite® sind seit ca. 100 Jahren für ihre hervorragende Oxidationsfähigkeit von CO zu  $\text{CO}_2$  mit Luftsauerstoff bei Raumtemperatur bekannt und wurde schon während des ersten Weltkrieges in Atemschutzmasken eingesetzt. Allerdings sind diese Katalysatoren je nach Phasenzusammensetzung nur bis  $500\text{ }^\circ\text{C}$  einsetzbar [36]. Die Temperaturobergrenze ist begründet durch den rapiden Abbau der für die Katalysatoraktivität wichtigen BET-Oberfläche. Aus diesem Grund sind, falls  $500\text{ }^\circ\text{C}$  für die Fluorformylkation-Bildung nicht reichen, zwei alternative Konzepte angedacht:

- A) Selektive Überhitzung aktiver Zentren des Katalysators mittels Mikrowellenenergie
- B) Kombination von Plasmaaktivierung und heterogener Katalyse

In Fall A) kann durch selektive Überhitzung aktiver Zentren von Katalysatoren in einer kälteren, mikrowellentransparenten Umgebung die Katalysatortemperatur signifikant über der

makroskopischen Umgebungstemperatur liegen. Im Fall B) werden durch eine Plasmabehandlung aktivierte, gasförmige Reaktanden auf den Katalysator geleitet, bevor diese rekombinieren.

## **6.2 Bau eines Plasma-Mikroreaktors und einer entsprechenden verfahrenstechnischen Anlage (AP2)**

### **6.2.1 Auslegung des Mikroreaktors**

Vorrangiges Ziel bei der Auslegung eines Prototyps für einen Plasma-Mikroreaktor ist die Abstimmung von Anforderungen aus verschiedenen Disziplinen.

1. Reaktordesign unter Berücksichtigung von Verweilzeiten, Temperaturniveau (Energieinhalt des Plasmas) und Plasmastabilität.
2. Einhaltung der physikalischen Bedingungen zur Zündung und Stabilisierung eines Plasmas bei Normaldruck.
3. Konstruktion: Einbringen der elektromagnetischen Energie in den Reaktor, Kühlung der Reaktorwand und Beschickung.
4. Auswahl eines Werkstoffes für den Mikroreaktor mit folgenden Eigenschaften:
  - a) Mikrowellentransparenz
  - b) chemische Stabilität
  - c) thermische Stabilität

#### **6.2.1.1 Reaktordesign: Verfahrenstechnische Auslegung**

Die verfahrenstechnische Auslegung basiert zum einen auf den Ergebnissen der Untersuchungen im Stoßwellenreaktor (Gas-Arten, Mischungsverhältnisse). Zum Anderen auf die geometrischen Grenzen des Mikroreaktors und den Auslegungen aus den mikrowellentechnischen Berechnungen zur Plasmagenerierung.

Die Reaktionszeiten in den Stoßwellenversuchen betragen wenige Millisekunden (~2 ms) bei bis zu 20 bar und 2000°C [34]. Die Verweilzeit kann im Mikroreaktor durch die Kanallänge im Plasma beeinflusst werden. Allerdings unterliegt dieser Parameter den unter 6.1.4.2 aufgeführten Beschränkungen für ein stabiles Plasma. Andererseits kann die Verweilzeit durch die Strömungsgeschwindigkeit eingestellt werden. Bei 10 m/s werden bei einer einfachen Durchströmung des Plasmas 2,5 ms erreicht. Es ist davon auszugehen, dass die in den Stoßwellenversuchen erzielten hohen Drücke und Temperaturen nicht durch das Mikrowellen induzierte Plasma kompensiert werden können, weshalb von einer Erhöhung der Verweilzeit auszugehen ist.

Aus den Stoßwellenexperimenten ist ersichtlich, dass die stöchiometrische Zusammensetzung (Molverhältnis  $H_2 / CH_4 \sim 1$ ;  $H_2 / C_2F_6 \sim 2$ ) des Eduktgases die besten Ausbeuten an perfluorierten Alkenen ergibt. Es gibt keine Hinweise über eine Angabe der Verdünnung in Argon in der Beschreibung der Stoßwellenexperimente, daher wird die Verdünnung auf 5 vol % - 50 vol % festgelegt. Diese Werte konnten aus empirisch ermittelten Daten aus PTFE-Pyrolyseversuchen gewonnen werden und beschreiben einen Bereich, indem TFE und HFP durch Quenzen in der Versuchsanordnung stabilisiert werden können. Nebenreaktionen des Wertproduktes zu  $C_4$  Körpern können so erfolgreich unterdrückt werden.

Daraus ergeben sich folgende maximale Prozessfenster:

1. Fluoralkane (0,1-60 Ncm<sup>3</sup>/s)
2. Argon (0,1 – 120 Ncm<sup>3</sup>/s)
3. Wasserstoff (0,1-120 Ncm<sup>3</sup>/s)

$P_{\text{Reaktor}} = 1-1000$  mbar absolut

(Gas-Arten und -Mengen für  $\varnothing=2$  mm Kanal und 1 bar für Verweilzeiten von 2,5 ms bis 2,5 s und einer Plasmatemperatur von  $<2500$  K)

Die konkretisierte Auslegung und Anpassung an die Gegebenheiten wurde auf Basis dieser Werte von der Fa. Mikroglas durchgeführt.

### 6.2.1.2 Plasmatechnische Auslegung

Das Zünden eines nicht thermischen Plasmas hängt von der Gas-Art, dem Druck und der Temperatur sowie der Feldstärke ab. Für die Auslegung wurde Argon als Gas gewählt, da dieses leicht zu ionisieren (1. Ionisierungsstufe = 15,8 eV), chemisch inert ist und auch in den Stoßwellenreaktoren benutzt wurde. Die perfluorierten Gase wurden in diesen Experimenten mit Argon stark verdünnt, so dass auch zur plasmatechnischen Auslegung in 1. Näherung nur Argon als relevantes Gas zur Plasmazündung angenommen wird.

Die Durchschlagsfestigkeit eines Gases (anzulegende Feldstärke, um das Gas zu ionisieren) in Abhängigkeit vom Gasdruck wird durch die Paschenkurve (Abbildung 12) beschrieben.

Die Kurve lässt sich im höheren Bereich mit einer linearen Gleichung auf  $> 500$  mbar extrapolieren. Die Durchschlagsfestigkeiten in Paschenkurven sind unter definierten Umständen (homogenes Feld, Elektrodengeometrie, Frequenz, etc.) ermittelt worden. Die

Anordnung eines Mikroreaktors im Hohlleiter entspricht nicht diesen Definitionen. Die Benutzung der Paschenkurve zur Ermittlung der benötigten Feldstärke ist somit nur ein erster Anhaltspunkt, um überhaupt eine erste Auslegung zu ermöglichen.

Unter Berücksichtigung der eingebrachten Dielektrika und der Möglichkeit der Feldkonzentrierung durch Reduzierung der Hohlleiterhöhe  $H$  auf 22 mm sowie der Erhöhung der Gastemperatur auf 200 °C und der Verwendung einer Pulshöhe der Mikrowellenenergie von 10 kW fehlt immer noch ein Faktor 10 in der Feldstärke zum Erreichen der Durchschlagsspannung nach den Werten der Paschenkurve. Aus diesem Grund muss eine Zündung des Plasmas im Unterdruck vorgesehen werden.

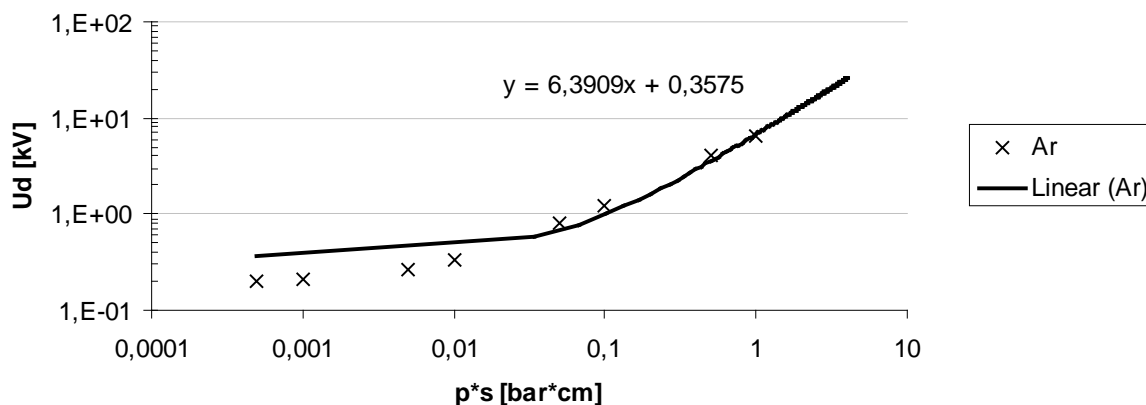


Abbildung 8: Paschenkurve für Argon

Die Reduzierung der Hohlleiterhöhe und die notwendigen hohen Zündspannungen erhöhen die Gefahr einer Plasmabildung außerhalb des Mikroreaktors in der Energieübertragungsstrecke. Ferner muss der Mikroreaktor gegen die aus dem Plasma generierte Wärmeenergie gekühlt werden um die Reaktorwände nicht zu schädigen. Durch die Anordnung des Mikroreaktors in einem mit mikrowellentransparenten Silikonöl durchspülten Hohlleiterbereich kann beiden unerwünschten Effekten begegnet werden. Zudem ist die Verwendung eines Hochtemperatursilikonöls möglich, welches die Temperierung des Reaktors auf 200 °C – 250 °C zulässt. Die dadurch erzielte Temperaturerhöhung des Reaktionsgases reduziert die benötigte Zündspannung.

### 6.2.1.3 Experimentelle Überprüfung der Plasmastabilität

Für die Auslegung des Mikroreaktors fand als Voruntersuchung eine Parameterstudie an Quarzglaskapillaren unterschiedlicher Durchmesser statt. Untersucht wurden dabei die Einflüsse von Druck, Mikrowellenleistung und –pulsdauer und der Anordnung Kapillaren im

Mikrowellenfeld. In sämtlichen Versuchen wurde Argon-Gas als Plasmamedium verwendet. Zur Verfügung standen Quarzrohre mit Innendurchmesser von 5, 2 und 1 mm.

Im ersten Versuch mit dem 5 mm Quarzrohr wurden die Pulsleistungen der Mikrowelle zusammen mit den Pulslängen variiert, und zwar einmal für eine Anordnung der Kapillare entlang des E-Feld Vektors der sich im Hohlleiter ausbreitenden Mikrowelle und einmal eine um 90 ° zueinander gedrehte Anordnung. Bei beiden Versuchsreihen herrschte ein Unterdruck zwischen 0,07 und 1 mbar. Die Pulszeiten für die Mikrowellenleistung  $T_{on}$  und  $T_{off}$  wurden variiert zwischen 1  $\mu$ s und 40  $\mu$ s für  $T_{on}$  und zwischen 60  $\mu$ s und 500  $\mu$ s für  $T_{off}$ . Für jedes  $T_{on}/T_{off}$ -Paar wurde schrittweise die Leistung erhöht, bis zum Zünden des Plasmas. Dabei wurde deutlich, dass das Verhältnis zwischen  $T_{on}/T_{off}$  der Mikrowelle nur sehr geringen Einfluss hat auf das Zündverhalten, in wesentlich größerem Ausmaß aber die Pulsleistung für  $T_{on}$ . Diese lag bei mindestens 5300 W.

Eine Änderung der Kapillaranordnung 90 ° gedreht zum E-Feld Vektor benötigte um ca. 10 % höhere Mikrowellenleistungen, so dass für die nächsten Versuche mit kleineren Kapillardurchmessern nur noch die Anordnung parallel zum E-Feld Vektor gewählt wurde.

Nach erfolgreichem Zünden des Plasmas wurde innerhalb weniger Minuten der Druck bis zum Umgebungsdruck erhöht, wobei das brennende Plasma deutlich die Farbe und Leuchtintensität änderte. Brannte es im Niederdruckbereich noch pink, veränderte es sich zu intensivem, weiß-bläulichem Leuchten bei Umgebungsdruck. Auch die Ausdehnung des Plasmas in der Kapillare ändert sich erheblich mit den Druckbedingungen. Abbildung 13 veranschaulicht noch einmal den beschriebenen Effekt.



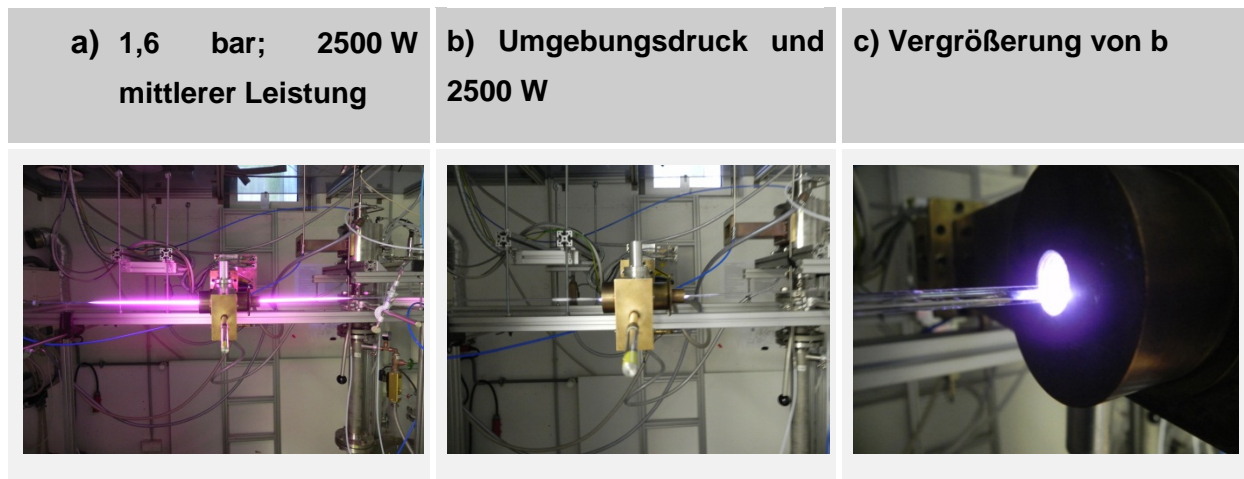


Abbildung 9: Plasmaausbreitung in einer 2 mm Kapillare bei unterschiedlichen Leistungen und Drücken

#### 6.2.1.4 Konstruktion / elektrotechnische Auslegung

Es soll ein Mikroreaktor aus Glas in einen WR340 Hohlleiter, welcher zur Übertragung von Mikrowellenenergie bei 2,45 GHz verwendet wird, eingebaut werden. Durch die Mikrowellenenergie soll in den Strömungskämen des Mikroreaktors ein Plasma gezündet werden, in dem chemische Reaktanden umgesetzt werden.

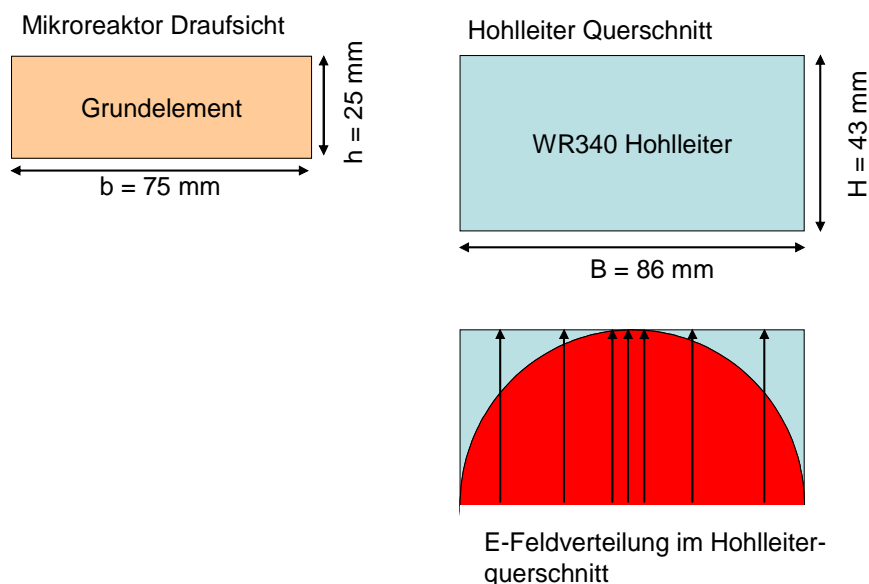


Abbildung 10: Schema der Abmessungen des Hohlleiters und eines Grundelementes des Mikroreaktors sowie der E-Feldstärke (rot) und der Ausrichtung der E-Feldlinien

Nach Angaben von Mikrogas sind Kanäle von 0,1 – 2 mm Durchmesser in den Mikroreaktoren realisierbar. Das Grundelement des Mikroreaktors hat eine Ausdehnung von 25x75 mm und kann bis auf 125x74 mm vergrößert werden. Aus der freien Weglänge, die ein Kriterium zur Plasmazündung ist, und der Lauflänge der Ionisationslawine ist ein Minimum an lichtem Volumen für ein stabiles Plasma notwendig.

Da die Elektronen in einem Mikrowellenplasma in Feldlinienrichtung beschleunigt werden, ist eine Ausrichtung der Strömungskanäle des Reaktors entlang der E-Feldlinien sinnvoll. Zur Zündung des Plasmas werden die höchsten Feldstärken benötigt, wodurch nur eine Anordnung des Strömungskanals in der Mitte des Querschnittes in Frage kommt. Beispiele sind in Abbildung 15 dargestellt. Der senkrechte Kanal, welcher parallel zu den Feldlinien läuft, sollte möglichst lang sein. Die Ecken sollten gerundet mit  $r < 4$  mm sein.

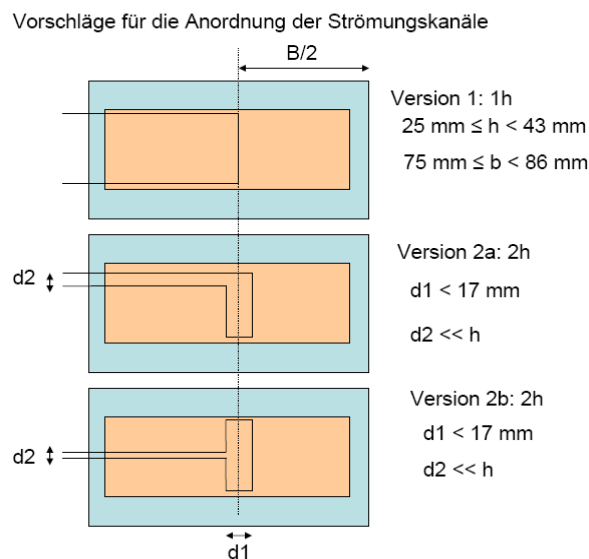


Abbildung 11: Mögliche Anordnung und Dimensionierung der Strömungskanäle mit Kanallängenangaben in Vielfachen von h

Da aus der plasmatechnischen Auslegung bekannt ist, dass ein Plasma wahrscheinlich nur unter Vakuum zu zünden ist, wird der Durchmesser der Strömungskanäle auf 2 mm festgelegt, um auch bei  $< 10$  mbar ausreichende Weglängen zu garantieren.

In einer ersten Version des Hohlleiters wird keine Reduzierung der Höhe vorgenommen, diese aber schon bei der Konstruktion zum nachträglichen Einbau vorgesehen und gefertigt. Der Silikonöl führende Teil der Mikrowellenübertragungsstrecke wird mit Quarz- oder PTFE-Fenstern abgedichtet. Der Mikroreaktor wird zwischen zwei modifizierte Flansche der Größe WR340/R26 eingebettet und gedichtet. Es ist ein Schauglas für die visuelle Kontrolle der

Plasmastabilität vorzusehen. Plasmatechnisch liegt der Vorteil aufgrund der längeren freien Weglänge in Feldrichtung in der Version 2a.

Unter Berücksichtigung aller generierten Auslegungsparameter und Fertigungsbeschränkungen wurde mit der Fa. Mikroglas schließlich die in Abbildung 16 gezeigte Kanalstruktur festgelegt:

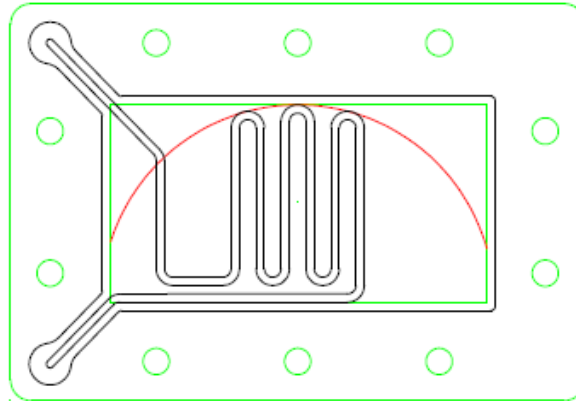


Abbildung 12: Endgültiges Design des Mikroreaktors nach Vorschlag der Fa. Mikroglas: schwarz: Verweiler / Reaktor; Grün: R26 Hohlleiteraufnahme des Verweilers (Resonator) und rot die schematische Darstellung der E-Feldverteilung im Querschnitt.

Basierend auf diesem Design wurde der Reaktor in eine entsprechend Abbildung 17 genormte Hohlleiterstruktur eingepasst. Eine genauere Erklärung zum Design ist im separaten, anhängenden Bericht der Fa. Mikroglas enthalten.

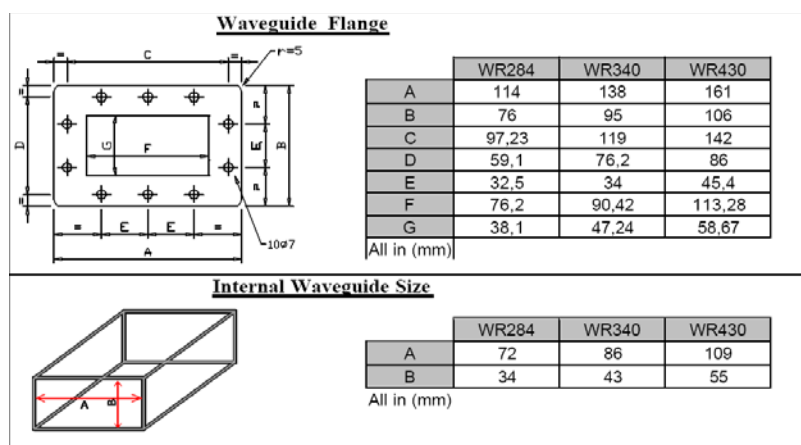


Abbildung 13: Dimensionen der Normflansche für Rechteckhohlleiter. Für die 2,45 GHz wird der WR340 benutzt [37]

Die 3D Darstellung der aktuellen Konstruktion ist in Abbildung 18 gezeigt. Diese Aufnahme des Glasreaktors in die Mikrowellenübertragungsstrecke ermöglicht eine Temperierung des Reaktors mit einer mikrowellentransparenten Kühlflüssigkeit. Die Temperierung ist notwendig, um die makroskopische Temperatur des Glasreaktors unterhalb der Glasübergangstemperatur von 450°C zu halten.

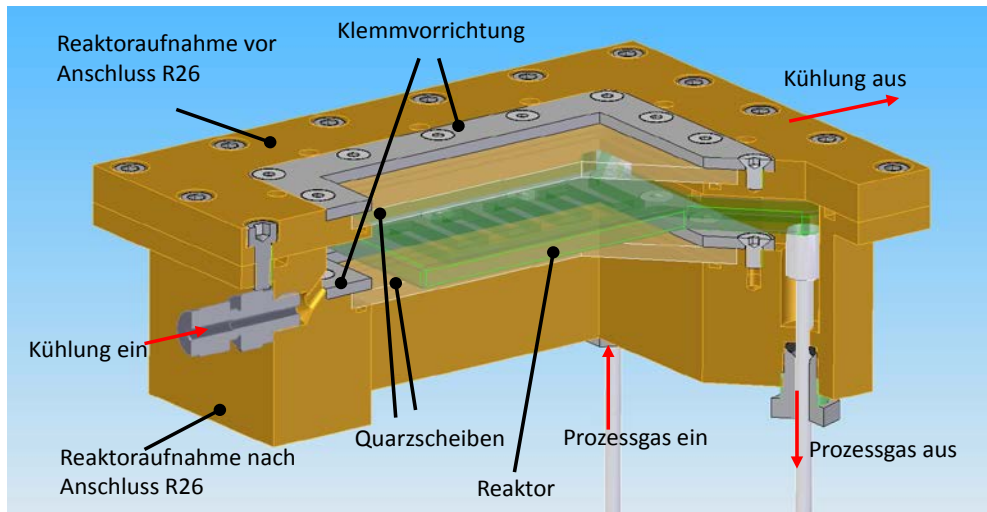


Abbildung 14: Mikroreaktor in temperierter Aufnahme in den Mikrowellenresonator

#### 6.2.1.5 Werkstoffauswahl: Mikrowellenerwärmungsverhalten

Es wurden zwei Proben zur Prüfung der Eignung als Mikroreaktor im Mikrowellenfeld untersucht. Eine ist vollständig transparent, die andere braun-opak. Bei der transparenten Probe handelt es sich um Glas (Foturan® -Glas), bei der opaken um eine Glaskeramik (Foturan® -Glaskeramik). Zusätzliche Informationen sind im gesonderten Bericht der Fa. Mikroglas enthalten.

Für die Versuche wurden die Proben auf ein Stück Faserisoliermaterial (KVS 174/400, Rath GmbH) gelegt und in einem Mikrowellenofen für kurze Zeit erwärmt. Abbildung 19 stellt den Aufbau schematisch dar. Der Mikrowellenofen besitzt eine Mikrowellenfrequenz von 2.45 GHz. Die aufgeprägte Leistung beträgt ca. 1500 W.

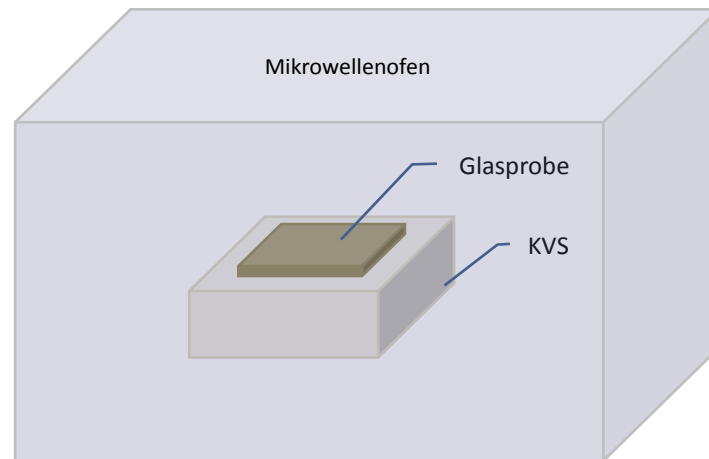


Abbildung 15: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus

Die Temperaturerhöhung aufgrund der Mikrowellenheizung liefert Aufschluss über das Erwärmungsverhalten der Proben. Um einen Einfluss durch das Isoliermaterial auszuschließen, wird zunächst eine Leermessung ohne Glasprobe durchgeführt und die gemessene Temperaturerhöhung des KVS später vom Proben-Ergebnis abgezogen. Zur Ermittlung der Temperaturabhängigkeit wird das Erwärmungsverhalten der Mikroglas-Proben bei 50°C und 220°C bestimmt.

Das Ergebnis der Mikrowellen-Untersuchung ist in Abbildung 19 dargestellt. Die volumenbezogene Energieabsorption steigt für beide Mikroglas-Proben mit der Temperatur an. Zwischen 50 und 220°C erhöht sich die Mikrowellenabsorption etwa um den Faktor 10. Bei 50°C beträgt die Energieabsorption 0.14 – 0.2 W/cm<sup>3</sup>, bei 220 °C etwa 1.8 – 2 W/cm<sup>3</sup>. Die Glaskeramik weist insgesamt eine etwas geringere Mikrowellenabsorption im Vergleich zum Glas auf.

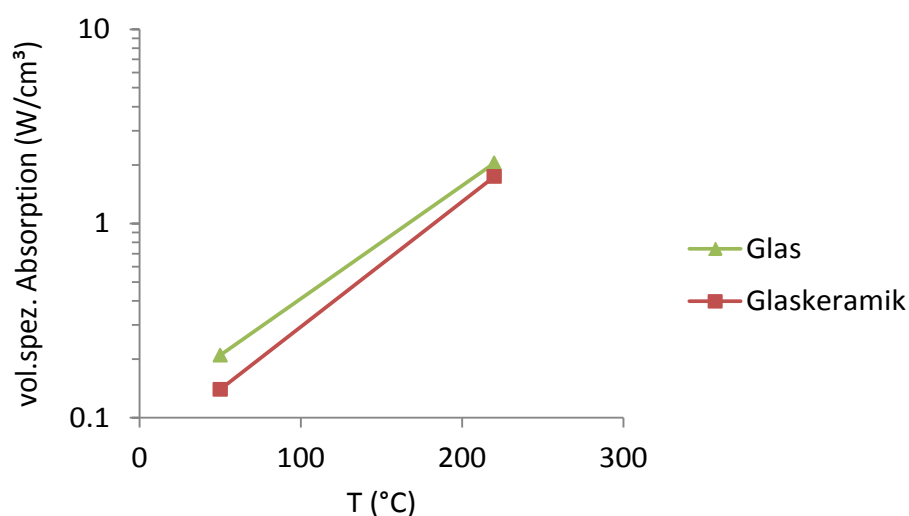


Abbildung 16: Volumenspezifische Mikrowellenabsorption der Mikroglas-Proben.

Insgesamt liegt die Mikrowellenabsorption der Mikroglas-Proben auf einem niedrigen Niveau. Sie liegt gemäß Messung 5 – 10% (vgl. Abbildung 20) über der Energieabsorption des Isoliermaterials KVS. Dessen dielektrischer Verlustfaktor beträgt bei 2.45 GHz bei 200 °C etwa  $\tan(\delta) = 0.001$  bei einer dielektrischen Konstante von  $\epsilon' = 1.125$  [38].

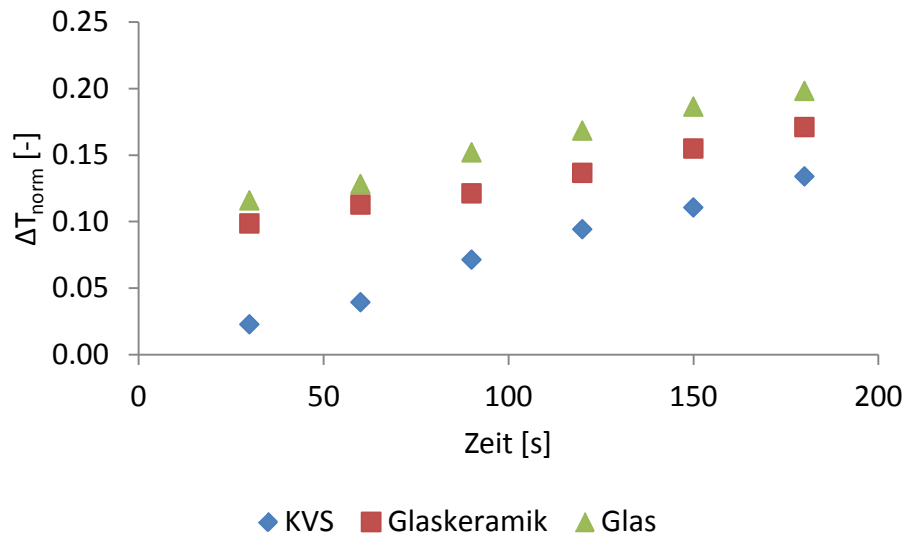


Abbildung 17: Normierter Temperaturanstieg bei Mikrowellenheizung als Funktion der Zeit.

Mit zunehmender Heizzeit nähern sich die normierten Temperaturverläufe von KVS und Mikroglas-Proben in Abbildung 21 an, was sich damit erklären lässt, dass das Volumen der Isolierunterlage größer ist und durch die geringe Wärmeleitung ( $\lambda = 0.15 \text{ W/m/K}$ ) der Temperaturanstieg etwas zeitverzögert wird.

#### 6.2.1.6 Zusammenfassung der Werkstofftests

Im Hinblick auf die Eignung als mikrowellentransparentes Material eignen sich beide Gläser. Das opake Material (Glaskeramik) weist eine etwas geringere Energieabsorption auf. Über 200 °C beträgt die Energieabsorption etwa  $2 \text{ W/cm}^3$ . Bei einem Mikroreaktor mit einem Volumen von ca.  $50 \text{ cm}^3$  würden demnach überschlagsmäßig 100 W Leistung im Glas absorbiert. Über eine ausreichend dimensionierte Kühlung sollte die Eigenerwärmung des Mikroreaktors im Mikrowellenfeld jedoch gut kontrollierbar sein.

## 6.2.2 Hochfrequenz-DBD Plasmareaktor

### 6.2.2.1 Untersuchungen in Hochfrequenz-DBD-Plasmareaktoren

Aus den Versuchen im Mikroreaktor ist hervorgegangen, dass die Energiedichte im Mikroreaktor bei Mikrowellenplasmen so hoch ist, dass es durch die resultierende Temperatur zum Werkstoffversagen kommt (vgl. Kapitel 6.1.5.1). Dieser Effekt konnte nicht durch Änderung der Feldverteilung oder intensive Kühlung behoben werden. Eine technische Realisierung der Kombination Mikrowelle / Mikroreaktor scheint somit ausgeschlossen.

Im Plasmaprozess wurde gezeigt, dass die Synthese zum TFE möglich ist und das mit Ausbeuten, die im technisch interessanten Bereich liegen. Aus dem Vergleich dieser Ergebnisse mit Untersuchungen der gleichen Reaktionen im Stoßwellenreaktor, also der Reaktion im thermodynamischen Gleichgewicht, ergibt sich die Frage, welchen Anteil die thermische Aktivierung der Reaktanden und welchen Anteil die nicht thermische Aktivierung durch das Plasma hat. Eine Abschätzung ist durch Vergleichsversuche in einem „kälteren“ Plasma als das Mikrowellenplasma möglich. Dadurch stehen Ergebnisse mit höherem (Stoßwellenversuche) und niedrigerem thermischen Anteil (HF-DBD) zum Vergleich zum Mikrowellenplasma zur Verfügung.

Für eine solche Untersuchung bietet sich an, ein Hochfrequenzplasma in einem konzentrischen DBD-Reaktor zu verwenden. Vorteile einer solchen Anordnung sind:

- Wesentlich „kälter“ als Mikrowellenplasma
- Robustes Plasma
- Einfaches Reaktordesign
- Verfügbarer HF-Generator auf Leihbasis der Uni Braunschweig / Prof. Gericke

Wird aus den HF-Plasmaversuchen nachgewiesen, dass der Anteil der nichtthermischen Aktivierung der TFE Synthese überwiegt, so kann wieder auf das Mikroreaktorkonzept zurückgegriffen werden. Mikro-Plasmareaktoren auf HF-DBD Basis sind schon erforscht worden [40], 41.

Abbildung 39 zeigt die schematische Gegenüberstellung der Eigenschaften von Mikrowellen- und HF-Plasmen in verschiedenen Reaktortypen in Abhängigkeit vom thermischen Anteil des Plasmas.

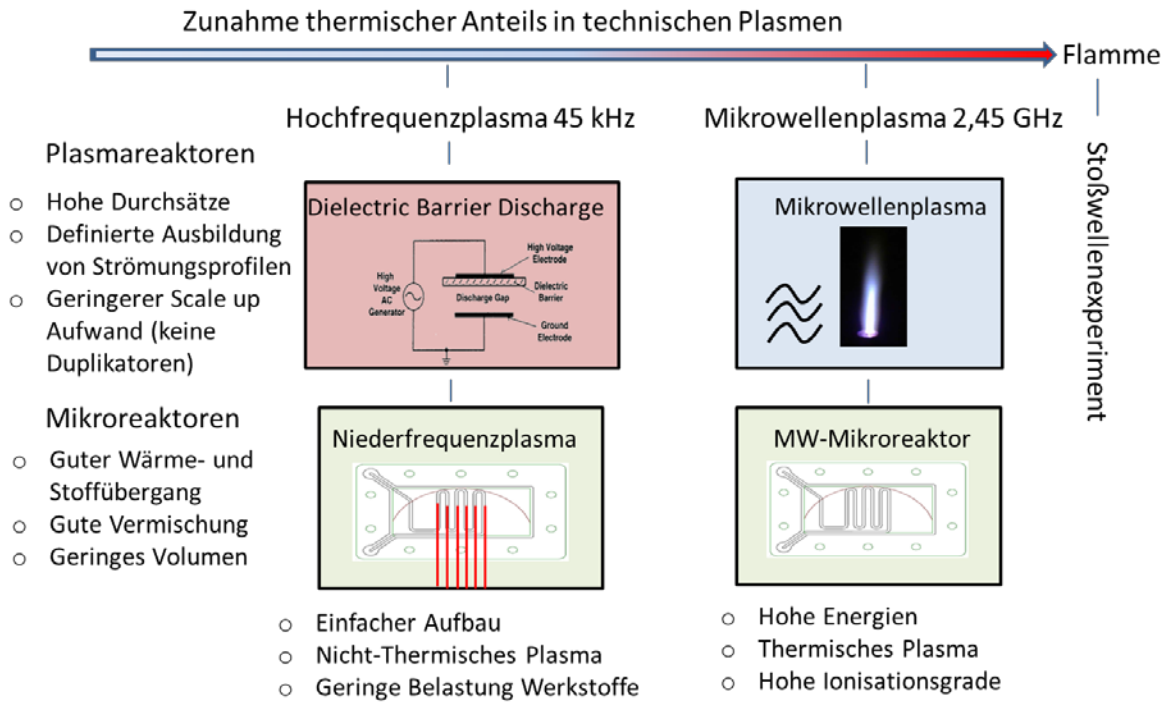


Abbildung 18: Vergleich der Eigenschaften verschiedener Plasmaarten und Reaktortypen.

### 6.2.2.2 Funktionsweise des Hochfrequenz-DBD Reaktors

DBD Plasma Anordnungen werden eingesetzt, um stabile Corona-Bedingungen zu erzeugen. Corona-Entladungen befinden sich streng im Ungleichgewicht bei Atmosphärendruck. Die Corona-Entladung wird dadurch stabilisiert, dass die Funkenzündung und damit der Überschlag zwischen den Elektroden unterdrückt wird. Es gibt grundlegend zwei Möglichkeiten, Corona-Entladungen bei Atmosphärendruck zu erzeugen.

1. Verwendung von Pulsgeneratoren im Nanosekundenbereich: Durch die Pulsung wird die Schließung des Stromkreises im Übergang Corona – Funkenzündung verhindert.
2. Durch das Einbringen eines Dielektrikums zwischen den Elektroden wird der Überschlag verhindert.

DBD Reaktoren arbeiten im Frequenzbereich von 0,05-500 kHz. Ein DC-Betrieb ist aufgrund des Dielektrikums, welches den Stromfluss unterbricht, nicht möglich. Das Dielektrikum ist zwischen den Elektroden angeordnet: entweder zwischen den Elektroden, jeweils auf beiden Elektroden oder nur an einer. Grundsätzlich gibt es zwei Ausführungen der Elektrodenanordnung, eine planare und eine konzentrische. Die konzentrische Ausführung hat den Vorteil, dass der Einfluss von Randeffekten gering ist.



DBD Reaktoren werden zur Herstellung von Ozon, Oberflächenbehandlung von Polymeren, Abgasreinigung bezüglich  $\text{SO}_2$ , Co,  $\text{NO}_x$  und organische Komponenten und einigen anderen Anwendungen eingesetzt [42].

### 6.2.2.3 Reaktorauslegung

Die Anforderungen an den DBD Reaktor lassen sich wie folgt beschreiben:

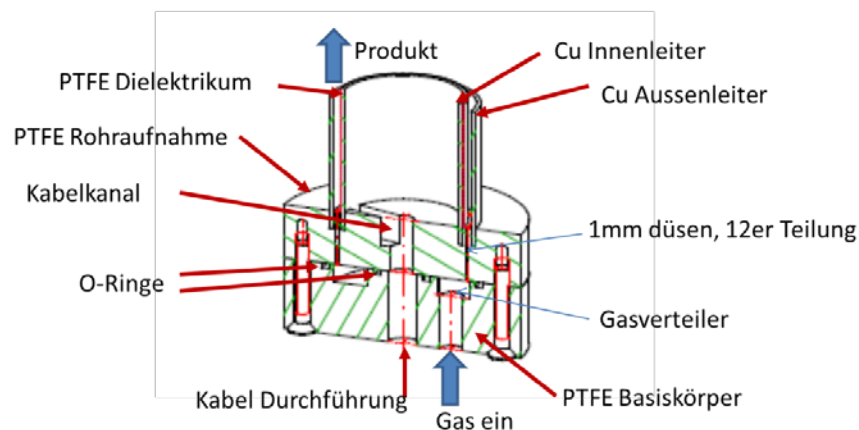
- Übertragung der Prozessparameter aus den Plasmaversuchen
- Einfache Bedienbarkeit
- Robustheit gegen Veränderungen der Feedgase
- Sicherer Betrieb
- Reproduzierbarkeit der Versuche

Der zur Verfügung stehende Generator der Uni Braunschweig erzeugt eine EM Frequenz von 20 - 70 kHz und liefert eine Spannung von bis zu 20 kV. Diese Kombination erlaubt Spaltbreiten von einigen Millimetern [42]. Die Verweilzeit wird über die Feedgasmenge und die Spalthöhe definiert.

Das Reaktorkonzept ist in Abbildung 40 dargestellt. Als Elektroden werden zwei konzentrisch angeordnete Cu-Rohre eingesetzt, mit einem Spalt von 2,3 mm. Diese wurden in einen aus PTFE gefertigten Gasverteiler gesetzt. Der Spalt wird im Gasverteiler über Düsen, welche über den gesamten Umfang verteilt sind, begast.

Als Dielektrikum wurde PTFE mit einer Dicke von ca. 0,2 mm auf der inneren Elektrode aufgebracht. PTFE hat eine hohe Durchschlagsfestigkeit bei niedrigen dielektrischen Verlusten.

Dielectric Barrier Discharge (DBD-Konzept)



Cu innen:  $d_a=35\text{mm} \times 1,2\text{mm}$   
Cu aussen:  $D_a=42\text{mm} \times 1,2\text{mm}$   
Höhe Spalt 35mm

Abbildung 19: Zeichnung der inneren DBD Anordnung

Abbildung 41 gibt einen Eindruck davon, wie das DBD-Plasma im Betrieb aussieht. Die Farbe des Plasmas hängt von dem Gas im Spalt ab. Die Gas-Art hat auch einen Einfluss auf die (mikroskopische) Homogenität des Plasmas. Helium ist z.B. ein Gas, bei dem die Formierung von Mikroentladungen vermieden werden kann.

In den Standard-Plasmaversuchen wurden Verweilzeiten von 0,07 – 0,2 s gefahren, welche auch in der DBD realisiert werden sollen. Dazu werden Inertgas / Pyrolysegasmischung von 5 – 13 NI/min gefahren.



Abbildung 20: HF-DBD-Reaktor mit gezündetem Plasma

#### 6.2.2.4 Versuchsaufbau und Durchführung

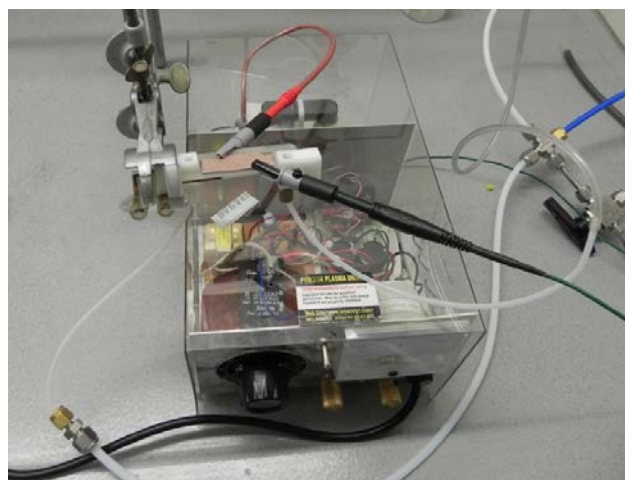
In Zusammenarbeit mit Mikroglas GmbH und der Universität Braunschweig (Guericke) wurden zwei neue Reaktoren entworfen, die nun nicht mehr mit Mikrowellen im Hohlleiter angeregt werden, sondern mit einem Hochfrequenzwechselfeld, welches direkt an Elektroden anliegt, die auch die Begrenzung des Reaktionsraums bilden (vgl. Kapitel 6.1.7). Dabei ist mindestens die Hochfrequenzelektrode, teilweise auch die Massenelektrode, durch ein Dielektrikum vom Reaktionsraum abgegrenzt. Betrieben wurden beide Reaktoren mit einem Generator PVM500 der Firma Information Unlimited mit einer maximalen Spannung von 20 kV (Spitze-Spitze) und einem regelbaren Frequenzbereich von 20 – 70 kHz. Der

erste Reaktor stellt das Rohr-in-Rohr Design dar und wurde bereits in Abbildung 40 gezeigt. Der zweite Reaktor ist eng verwandt mit den anderen von mikroglass gefertigten Reaktoren und besteht aus einer Glasscheibe, in die ein gerader Kanal (Durchmesser: 1 mm) eingearbeitet wurde. Oben und unten wurden zusätzlich Kupferbeschichtungen als Elektroden angebracht (Abbildung 42).



*Abbildung 21: Mikroglass-Reaktor als Glasscheibe ausgeführt mit Kontaktierungen*

Die Kontaktierung erfolgte mittels einfacher Krokodilklemmen (Abbildung 43). Besonders bei der Rohr-in-Rohr Geometrie ist die für Atmosphärendruckbedingungen ungewöhnliche, diffuse Glühentladung zu erkennen, die den ganzen Reaktorraum einnimmt. Diese Art der Entladung war allerdings nur mit Helium als Plasmagas möglich. In Argon oder Luft bildeten sich einzelne Überschläge aus, die auch mit einer dickeren dielektrischen Barriere nicht zu verhindern waren.



*Abbildung 22: Versuchsaufbau zur Durchführung der DBD-Rohr in Rohr und der Mikroglass-Versuche (Mikroglassreaktor installiert)*

Die Vorteile dieses DBD-Designs sind nochmals dargestellt (u.a.):

- + Plasma sehr einfach zündbar
- + stabiler Betrieb
- + einfacher, kostengünstiger Aufbau
- + in weiten Bereichen skalierbar

Der Hauptnachteil des dargestellten DBD-Designs ist allerdings der durch die Geometrie bedingte geringe Leistungseintrag.

### 6.2.3 Einfahren / Verbesserung der GC-Analytik

Die vorhandene, für die quantitative Analyse von gasförmigen perfluorierten Komponenten der Größe  $C_2$  bis  $C_4$  ausgelegte Gaschromatographie musste zunächst an die Anforderungen des aktuellen Projektes angepasst werden, um die reaktionstechnischen Kennwerte wie Umsatz, Ausbeute und Selektivität sowie Raum-Zeit-Ausbeute und spezifischen Energieverbrauch zu bestimmen. Da die meisten Edukte  $C_1$  Körper sind und demnach auch zu vermuten ist, dass die meisten Nebenprodukte aus  $C_1$ -Körpern bestehen, ist die Analytik im Bereich  $C_1$  bis  $C_2$  zu verbessern ohne dass die Auflösung im Bereich der Produkte von  $C_2$ - $C_4$  verloren geht. Aus diesem Grund wurde die Trennsäule von 3 m auf 6 m verlängert, indem zwei 3 m Säulen kombiniert wurden. Daraufhin mussten die Gasdurchflüsse durch das Gerät angepasst und eine neue Kalibriertabelle erstellt werden, da sich durch die Säulenverlängerung längere Eluationszeiten ergeben. Dafür wurden Gasmischungen bekannter Verhältnisse mithilfe eines Massflowcontrollers vorgemischt und auf die Säule aufgebracht. Aus den Signallagen und Signalintensitäten für verschiedene Mischungen konnte so die Kalibriertabelle erstellt werden.

Der Aufbau zur Probenaufbringung unterscheidet sich in von einem klassischen gaschromatographischen Vorgehen, wo normalerweise die Probenaufgabe mittels einer Spritze durch ein Septum erfolgt. Stattdessen wird hier in einer Leitung konstant Abgas aus dem Reaktorraum in eine Hauptschleife gepumpt, aus der bei Bedarf eine entsprechende Menge Gas zur Messung abgezweigt und direkt auf die Säule aufgegeben werden kann. Das Volumen der zur Messung benutzten Probenschleife beträgt 100  $\mu$ l und kann mit einem Valco-Ventil aus der Hauptschleife abgeführt werden.

Da sich im Reaktor hauptsächlich Argon als gasförmige Komponente befindet, wurde für die Kalibrierversuche auch stets eine Mischung aus Argon mit verschiedenen Konzentrationen anderer Gase verwendet, um eine eventuelle gegenseitige Beeinflussung der Gase auf der

Säule mit zu berücksichtigen. Die besondere Schwierigkeit besteht darin, dass die Argonmenge in der Probenschleife deutlich zu groß ist und die Säule überflutet (deutlich erkennbar an der Signalgestalt (Doppelpeak)). Dadurch werden andere Komponenten, deren Eluationszeit nahe an der von Argon liegt, in ihrer Lage zeitlich nach vorne beeinflusst, sie wandern also im Spektrum nach links. Dieses Problem kann zwar leicht mit einer kleineren Probenschleife beseitigt werden, allerdings ist dann die Konzentration von den Komponenten neben Argon so klein, dass sie schnell unter die Nachweisgrenze gelangen, also gar kein messbares Signal mehr geben. Das Temperaturprogramm wurde aus der Erfahrung des Vorgängerprojektes übernommen, bei dem sich herausstellte, dass ein zehnminütiges Halten bei 110 °C unverzichtbar ist, um die Säule von Wasserdampf und anderen Verunreinigungen zu säubern und so die Basislinie niedrig und gleichmäßig zu halten. Lediglich die Haltezeit vor der Temperaturrampe wurde nun auf 5 min festgelegt, um eine ausreichende Auftrennung der wichtigen Spezies zu gewährleisten.

#### 6.2.4 Voruntersuchungen zur heterogenen Katalyse mit dem Hopcalit-Katalysator

Zu Anfang fanden grundlegende Untersuchungen in Bezug auf die Mikrowellenheizbarkeit der Metalloxide verschiedener Zusammensetzungen statt. Dafür wurden aus den Pulvern der Metalloxide Tabletten gepresst. Die Tabletten hatten eine Grundfläche von 2 cm<sup>2</sup> und eine Höhe von etwa 1,5 mm. Das Gewicht betrug ca. 1 g. Die aufgewendete Kraft beim Pressen belief sich auf 10 t, was einem Druck von 753,4 MPa entspricht. Zur Verfügung standen Mangan(IV)oxid, MnO<sub>2</sub>, Mangan(III)oxid, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Kupfer(II)oxid, CuO, und Kupfer(I)oxid, Cu<sub>2</sub>O. Daraus wurden in Anlehnung an [43] vier verschiedene Proben präpariert, jeweils mit einem Verhältnis von 80 % Manganoxid und 20 % Kupferoxid.

Mit diesen Proben wurden BET Untersuchungen durchgeführt um die Größe der Oberfläche bestimmen zu können. Die Ergebnisse lauten wie folgt:

*Tabelle 2: BET-Oberflächen der verschiedenen präparierten Katalysatortabletten*

Manganoxid (80 Gew%)	Kupferoxid (20 Gew%)	BET Oberfläche [m <sup>2</sup> /g]
Mn(IV)O <sub>2</sub>	Cu(II)O	5,62 ± 0,02
Mn(IV)O <sub>2</sub>	Cu <sub>2</sub> (I)O	4,69 ± 0,02
Mn <sub>2</sub> (III)O <sub>3</sub>	Cu <sub>2</sub> (I)O	2,40 ± 0,02
Mn <sub>2</sub> (III)O <sub>3</sub>	Cu(II)O	3,23 ± 0,03

Bei den Untersuchungen zur Mikrowellenheizbarkeit wurden die Proben in einem Aluminiumoxid-Schiffchen ruhend direkt in einen Mikrowellenofen (Mikrowellenfrequenz 2,45 MHz) eingebracht und während der Feldeinwirkung mit einem Pyrometer durch eine leckstrahlungsfreie Öffnung im Mikrowellengehäuse die Temperatur gemessen. Das Faserisoliermaterial KVS diente lediglich dazu, die Probe an derselben Stelle im Mikrowellenraum zu positionieren wo sie sich auch später für die Aktivitätsmessungen in einem Quarzrohr befinden wird. Dabei stellte sich die Mischung aus Mangan(IV)- und Kupfer(II)oxid als am besten heizbar heraus. Eine aufgeprägte Leistung von 200 – 240 W war ausreichend, um eine Temperatur von ca. 200 °C zu erreichen. Tabletten aus Mangan(III)- und Kupfer(I)oxid zeigten dagegen ein deutlich reduzierteres Mikrowellenankoppelverhalten und waren so auch nur mit deutlich höheren Leistungen heizbar. Für eine Temperatur von etwa 250 °C waren 600 – 650 W nötig. Zudem konnte bestätigt werden, dass das Ankopplungsverhalten der einzelnen Metalloxide nicht nur von der Zusammensetzung und der Oxidationsstufe abhängt, sondern auch von der aktuellen Temperatur. So war an einer bereits vorgewärmten Probe aus Mangan(III)- und Kupfer(I)oxid viel leichter eine Temperaturerhöhung zu vollziehen als an einer kalten.

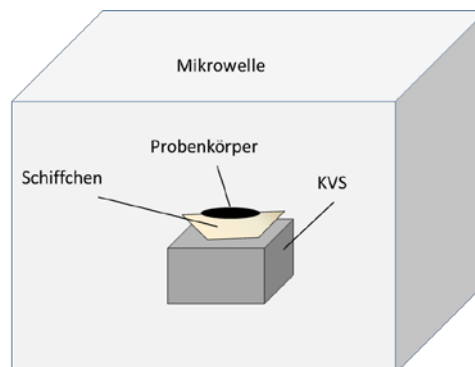
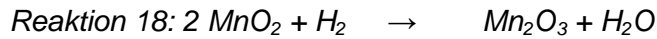


Abbildung 23: Schema des Versuchsaufbaus der Mikrowellenaufheizversuche

Die gleichen Tabletten wurden weiterhin verwendet für einen Folgeversuch, mit dem die Reaktivität und das Verhalten des Katalysators in einer Atmosphäre bestehend aus 95 vol% Argon und 5 vol% Wasserstoff getestet wurde. Da seit langem bekannt ist, dass sich Metalloxide wie Mangan(IV)oxid und Kupfer(II)oxid mit Wasserstoff und thermischer Energie reduzieren lassen, wurde das Katalysatorverhalten dort hingehend bei verschiedenen Temperaturen untersucht. Die Tablette ruhte wie schon in den Aufheizversuchen in einem Aluminiumoxid-Schiffchen, das sich dieses Mal in einem Quarzrohr befand, durch welches eine Gasmischung aus 95 % Argon und 5 % Wasserstoff hindurchgeleitet wurde. Während des Versuchs wurde schrittweise die Mikrowellenleistung und so die Temperatur der Tablette



erhöht und das Abgas kontinuierlich mit einer IR-Langwegküvette auf Wasser untersucht, welches sich bei der Reduktion von Mangan(IV)oxid und Kupfer(II)oxid zu Mangan(III)oxid und Kupfer(I)oxid gemäß Reaktion 18 und Reaktion 19 bildet.



Dabei stellte sich heraus, dass bis ca. 150 °C Proben­temperatur noch keinerlei gasförmiges Wasser detektierbar war. Bei Temperaturen ab 200 °C bildeten sich dann allerdings deutliche Wasserbanden. Die gemessenen Spektren sind in Abbildung 45 zu sehen.

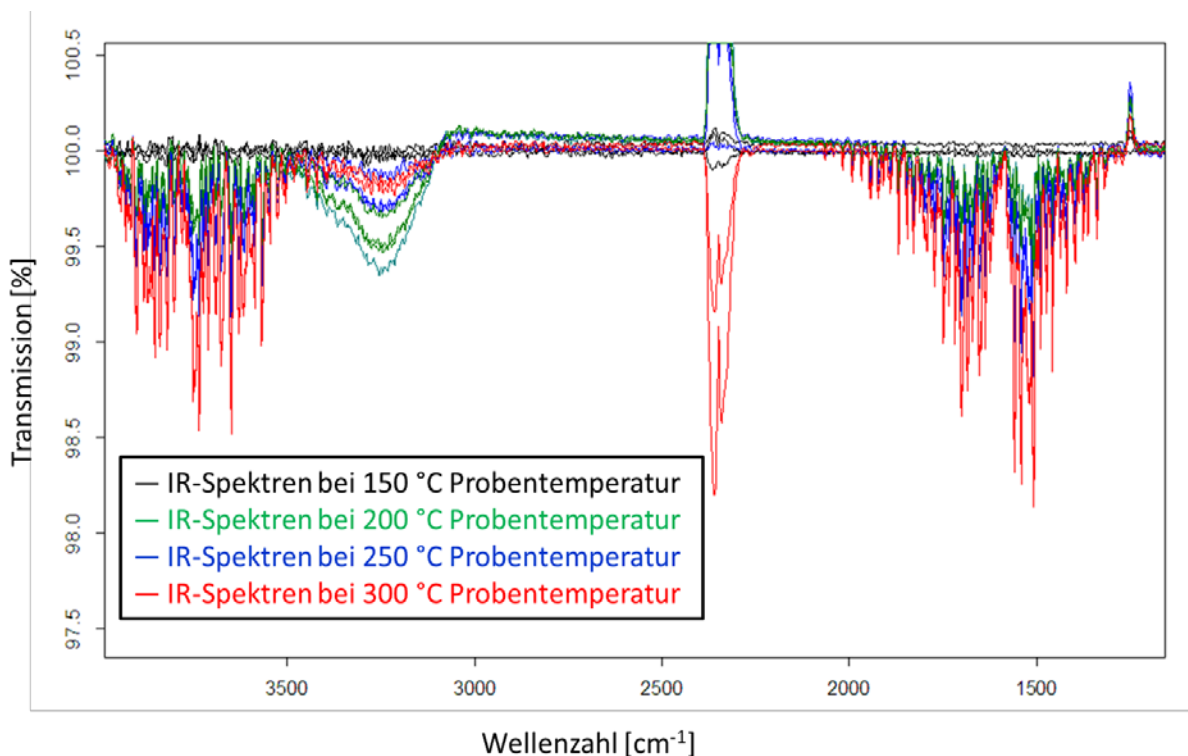


Abbildung 24: IR-Spektren mit Wasserbanden bei 3800 und 1600  $\text{cm}^{-1}$ , Reduktion von Mangan- und Kupferoxid mit Wasserstoff, Vergrößerung 4000 – 1000  $\text{cm}^{-1}$

Der Ursprung der  $\text{CO}_2$  Bande bei 2350  $\text{cm}^{-1}$  konnte nicht ermittelt werden.

Der Versuch wurde fortgeführt mit schrittweiser Temperaturerhöhung bis 400 °C bis kein Wasser mehr im Spektrum zu sehen war. Angestrebt wurde dabei eine möglichst vollständige Reduktion der Metalloxide von Oxidationsstufe IV auf III für Mangan und von II auf I für Kupfer. Um die angestrebten Temperaturen zu halten, musste kontinuierlich die eingestrahlte Leistung erhöht werden, was neben der Bildung von Wasser auf eine

Reduktionsreaktion schließen lässt. Denn wie oben beschrieben wurde die deutlich niedrigere Ankopplung von Mikrowellenleistung an die reduzierten Oxide in den Vorversuchen bewiesen.

Anschließendes Wiegen der Probe ergab eine Gewichtsabnahme von 0,18899 g (vorher 1,2249 g, nachher 1,0350 g). Rein rechnerisch würde die Gewichtsabnahme bei einer vollständigen Reduktion aller Mangan(IV)- zu Mangan(III)oxide und aller Kupfer(II)- zu Kupfer(I)oxide lediglich 0,11476 g betragen. Die Differenz von 0,07423 g ist zurückzuführen auf Materialverluste beim Bewegen der Tablette, da das gepresste Pulver trotz äußerster Vorsicht zum Zerfallen neigte. Zudem fiel rein optisch auf, dass auf der ehemals schwarzen Tablette Bereiche mit roter Färbung aufgetreten sind, die zusätzlich auf die Entstehung von Kupfer(I)oxid hindeuten.

Des Weiteren wurde beobachtet, dass bei Mikrowellenleistungen von 800 – 1000 W vereinzelt, und bei einer Leistung ab 1200 W dauerhaft ein Plasma im Reaktorrohr brennt, welches sichtbar von der Katalysatortablette ausgeht.



## 7 Pyrolyseergebnisse

### 7.1 Generelle Annahmen

Neben den in Kapitel 3.1.4 definierten reaktionstechnischen Grundlagen sollen bevor eine Darstellung der Ergebnisse der einzelnen Reaktortypen erfolgt, wichtige Annahmen beschrieben und dargestellt werden. Für Reaktionen, die dem Gesetz nach Arrhenius gehorchen, für die Reaktion 6 bis Reaktion 11, können die jeweiligen Geschwindigkeitskonstanten für Gl. (0,5) durch das Arrhenius-Diagramm bestimmt werden., Hierzu ist allerdings die Kenntnis der Reaktionstemperatur zwingend erforderlich, was insbesondere für die Plasmareaktoren problematisch ist. Temperaturmessung in einem Plasma ist grundsätzlich schwierig, da es sich zum einen nicht um eine Temperatur handelt sondern vielmehr um eine Temperaturverteilung, zum anderen vorerst die Art des Plasmas charakterisiert werden muss. Eine Möglichkeit stellt die Analyse der vom Plasma emittierten elektromagnetischen Strahlung z.B. durch Optische-Emissions-Spektroskopie (OES) dar. Die Temperaturberechnung aus OES-Spektren ist jedoch bislang nur für einfache Systeme mit klar definierten Systemgrenzen möglich (z.B. [20]). Aus diesem Grund wurde für eine Beschreibung der Systeme die Temperaturmessung des Reaktorabgases zugrunde gelegt. Dass über die Ausgangstemperatur dennoch eine aussagekräftige Kinetik abgeleitet werden kann, zeigt Abbildung 46, in der die Abgastemperatur mit der absorbierten Mikrowellenleistung korreliert wurde (Abbildung 46 a) und das Arrheniusdiagramm für die gezeigten Versuche aus der Abgastemperatur ermittelt wurde (Abbildung 46 b). Deutlich erkennbar ist, dass auch für verschiedene Einsatzgase die Abgastemperatur linear mit eingestrahlten respektive absorbierten Leistungen abhängt.

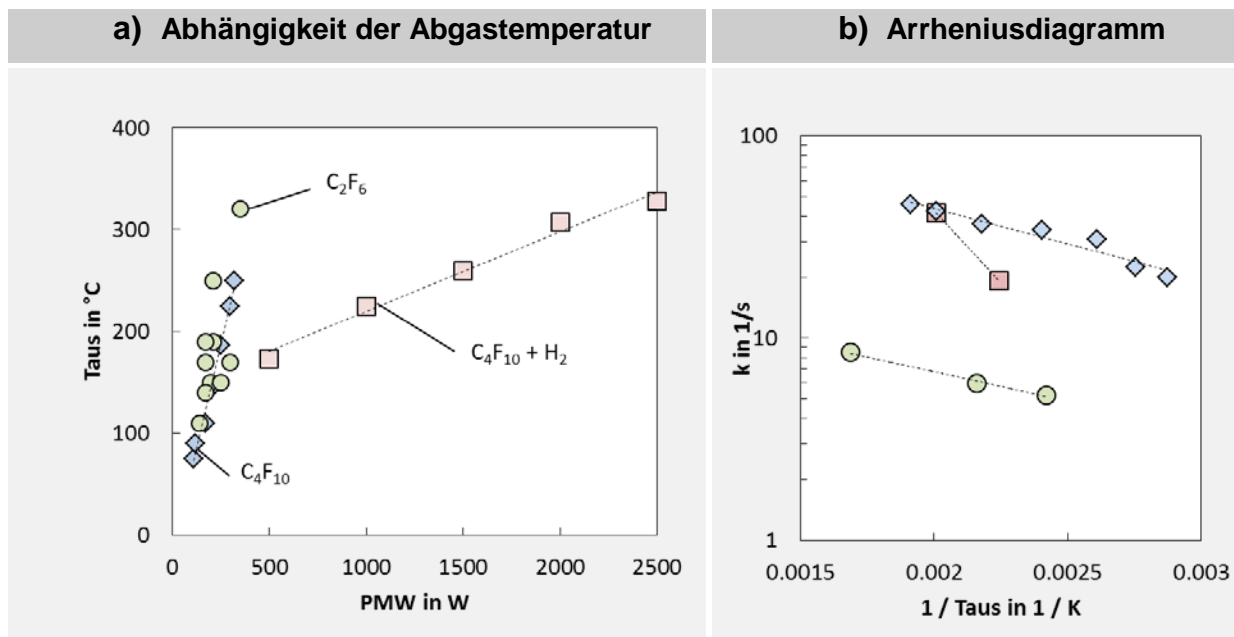


Abbildung 25: Abhängigkeit der Ausgangstemperatur von der absorbierten Mikrowellenleistung für verschiedene Prozessgase sowie exemplarische Darstellung des Arrheniusdiagramms für die gezeigten Versuche

Die Reaktortemperatur hängt somit ebenfalls linear mit absorbiert Leistung zusammen. Die ermittelten Kinetiken können deshalb zwar nicht absolut mit Kinetiken anderer Forschergruppen, aber zumindest relativ innerhalb des Projektes miteinander verglichen werden, wodurch eine einfache Bewertung vorgenommen werden kann, insb. hinsichtlich des Einflusses verschiedener Co-Feedgase. Sofern die Reaktortemperatur linear mit der Ausgangstemperatur zusammenhängt, kann zumindest die Aktivierungsenergie als absolut belastbar und weitgehend absolut vergleichbar angesehen werden, da die Steigung der Temperatur unabhängig von der Ausgangstemperatur ist und somit auch die Aktivierungsenergie.

Allgemein problematisch bleibt die Untersuchung der Strömungsmechanik, da hierzu immer Simulationsprogramme verwendet werden müssen, deren Ergebnisse nur phänomenologisch bestätigt oder verworfen werden können jedoch messtechnisch aufgrund der Komplexität der physikalischen Vorgänge nicht validiert werden können.

## 7.2 Untersuchungen zur katalytischen Umsetzung mit Hopcalit

Neben der Plasmakonvertierung in Cavity- und Mikroreaktor war ein weiterer Ansatz die katalytische Umsetzung von teil- und perfluorierten Gasen über Kupfer- und Manganmischoxiden, sogenanntes Hopcalit. Diese Oxide sind seit langer Zeit für ihre hervorragende Oxidationswirkung bekannt, welche in Maskenfiltern zum Einsatz kommt. Die Reaktivität ist dabei so hoch, dass die Umwandlung von giftigem CO zu ungiftigem CO<sub>2</sub>

bereits bei Raumtemperatur vollständig abläuft. Die Regeneration des Katalysators erfolgt hier durch Luftsauerstoff.

Die ursprüngliche Idee war es, neben den Perfluoralkanen auch CO in die Plasmazone einzuleiten, um freie Fluorionen und/oder Fluorradikale durch Bildung eines Fluorformyl-Kations  $\text{COF}^+$  abzufangen. Die Reaktivität von  $\text{CuO/MnO}_2$  Mischoxiden sollte dazu führen, dass laut Theorie die im Plasma erzeugten Fluorformyl-Kationen  $\text{COF}^+$  in  $\text{CO}_2$  und  $\text{CF}_2$  disproportionieren und somit sämtliche Fluoratome in die TFE Vorstufe  $\text{CF}_2$  überführt und somit auch umgesetzt werden können.

Als Vorversuch wurde Hopcalit in einem Quarzrohr konventionell auf  $400\text{ }^\circ\text{C}$  erwärmt und reines  $\text{C}_2\text{F}_6$  darüber geleitet um zu testen, ob bereits ohne weitere Gase eine Reaktion am Mischoxid eintritt. Der Abgasstrom wurde gaschromatographisch und infrarotspektroskopisch untersucht, wobei sich jedoch keinerlei Hinweise auf eine Reaktion finden ließen. Beimischungen von Wasserstoff und/oder Kohlenstoffmonoxid in verschiedenen Konzentrationen ergaben lediglich eine Reduktion der Oxide verbunden mit der Bildung von Wasser. Eine Umsetzung von  $\text{C}_2\text{F}_6$  ohne Plasma wurde somit ausgeschlossen und die praktischen Arbeiten konzentrierten sich wieder auf die Plasmasynthese ohne heterogenen Katalysator.

### 7.3 Untersuchungen im Mikroreaktor und DBD Reaktor

Für DBD-Plasmaversuche wurden die im Kapitel 6.1.7.4 beschriebenen Reaktoren, zum einen ein Rohr-in-Rohr-Aufbau (Abbildung 47 a) und ein Mikro-Glasreaktor von Mikroglas (Abbildung 47 b) verwendet, wobei der Mikroglas-Reaktor streng genommen kein DBD-Plasma, sondern ein Resonator-Plasma darstellt. Da der versuchstechnische Aufbau jedoch identisch ist, wurden die Experimente parallel durchgeführt. Speziell beim Mikro-Glasreaktor war die maximal mögliche Feldstärke im Kanal konstruktionsbedingt recht gering. An der auf die Glasoberfläche aufgebrachten dünnen Kupferschicht entstanden konstruktionsbedingt durch das hohe Aspekt-Verhältnis sehr hohe Feldstärken an den Rändern, die zu direkten Überschlägen durch die Glasplatte führen (Abbildung 47 b). Ab einer Spannung, ab der sich erste kleine Überschläge ausbildeten, war eine Erhöhung der Feldstärke im Inneren des Kanals nicht mehr möglich, was den Leistungseintrag in das Plasma limitierte und eine stärkere Anregung der Teilchen verhinderte.

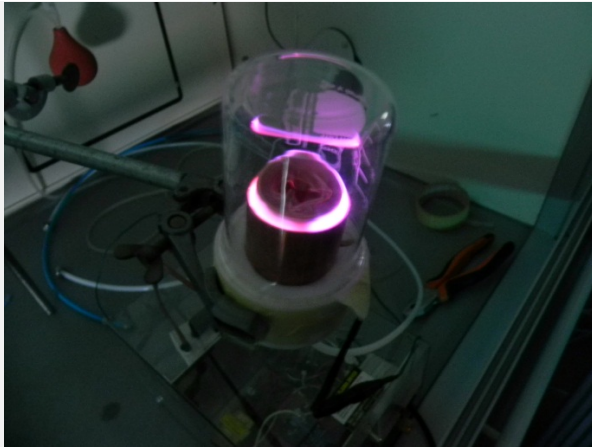
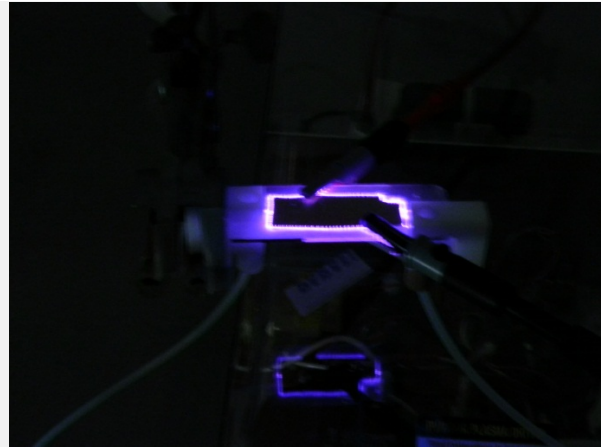
**a) Rohr-in-Rohr Design**

**b) Glasplatte**


Abbildung 26: DBD-Reaktor mit Rohr-in-Rohr Design (a) und Mikroreaktor als Glasplatte (b) im Betrieb mit reinem Heliumgas

Es wurden folgende Gaszusammensetzungen getestet:  $\text{He}/\text{C}_4\text{F}_{10} = 9/1$ ;  $1/1$ ;  $1/9$  und reines  $\text{C}_4\text{F}_{10}$  (nur Mikro-Glasreaktor), da sich das Perfluorethan innerhalb der untersuchten Feed-Gase am einfachsten aktivieren lässt. Ein messbarer Umsatz (GC) konnte bei keinem der Versuche erzielt werden. Da speziell im Mikro-Glasreaktor deutlich zu erkennen war, dass sich das darin befindliche Gas im Plasmazustand befunden hat, und es nach allem Dafürhalten zu keiner Reaktion gekommen ist, wird dies als weiterer Hinweis gesehen, dass die Reaktion bzw. der Zerfall von perfluorierten Kohlenstoffgasen im Cavityplasma vorwiegend thermischer Natur ist. Die in den DBD-Reaktoren auf die Moleküle einwirkenden (Elektronen-)Energien haben offensichtlich nicht ausgereicht, um einen Zerfall oder anders geartete Reaktionen herbeizuführen. Zu erwähnen bleibt natürlich auch, dass die Reaktoren nicht besonders groß waren, bedingt durch die limitierte mögliche Feldstärke.

#### 7.4 Untersuchungen im Plasmareaktor

Im Plasmacavityreaktor wurden folgende Abhängigkeiten untersucht:

1. Einfluss der Reaktionstemperatur / Mikrowellenleistung
2. Einfluss der Verweilzeit
3. Einfluss der Feed-Gase
4. Einfluss der Co-Feed-Gase ( $\text{H}_2, \text{CO}, \text{CF}_2\text{H}_2$ )

### 7.4.1 Einfluss der Temperatur

Zur Untersuchung der Temperatur wurden Versuche mit unterschiedlichen Edukt-Gasen durchgeführt und dabei die Mikrowellenleistung sukzessive erhöht, was in einer Steigerung der Temperatur resultierte (vgl. Abbildung 46). Zunächst wurde reines Perfluorbutan pyrolysiert, da es innerhalb der verwendeten Einsatzgase die geringste C-C Bindungsenergie mit 359 KJ/mol besitzt (vgl. Abbildung 75). Abbildung 57 zeigt den  $C_4F_{10}$ -Umsatz, die  $C_2F_6$ -, TFE und HFP-Ausbeute in Abhängigkeit der Abgastemperatur bzw. der absorbierten Mikrowellenleistung. Der Umsatz steigt mit zunehmender Temperatur erwartungsgemäß an.

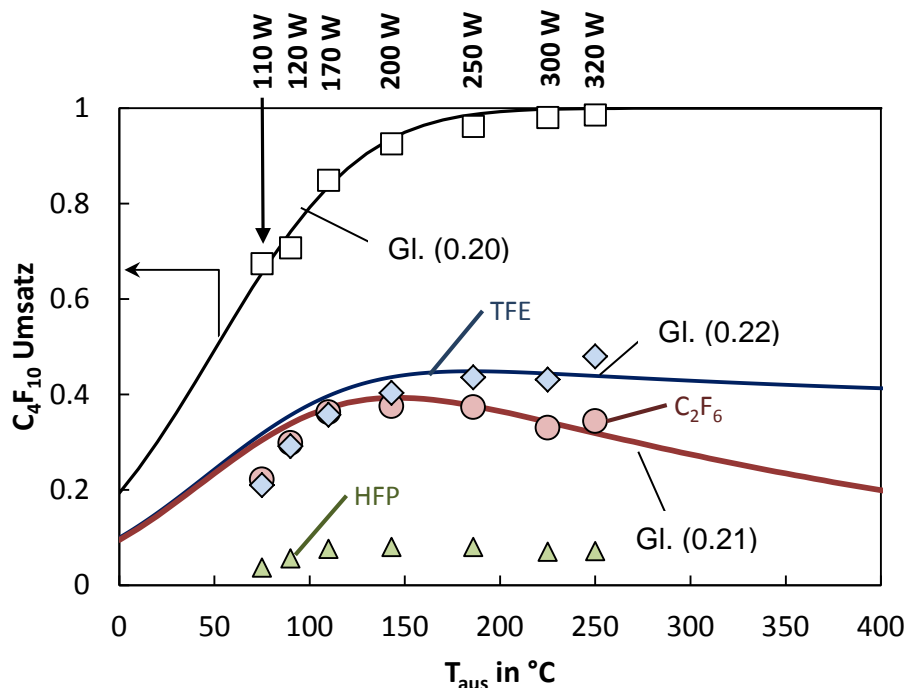


Abbildung 27: Umsatz und Ausbeutenverlauf der reinen Perfluorbutan-Pyrolyse in Abhängigkeit der Temperatur (Parameter nach Tabelle 5 Nummer 1;  $k_1/k_2=1$ )

Der Verlauf kann sehr gut mit einer Reaktion 1. Ordnung nach Gl. (0.20) beschrieben werden, was ebenfalls in Abbildung 57 dargestellt ist. So ist der Vollumsatz bei 200 °C erreicht. Die Ausbeuten von TFE und  $C_2F_6$  sind bei niedrigen Temperaturen erwartungsgemäß gleich, da nach Reaktion 11 aus einem Mol Perfluorbutan jeweils ein Mol TFE und  $C_2F_6$  entstehen sollten. Mit zunehmender Temperatur steigt der TFE-Anteil infolge der Nachpyrolyse von  $C_2F_6$  leicht an, dass  $C_2F_6$  sinkt leicht. Es ist gut erkennbar, dass das System mit dem Reaktionsnetzwerk von Reaktion 14 gut beschreibbar ist, was auch an den Kurvenverläufen für TFE (Gl. (0.22)) und  $C_2F_6$  (Gl. (0.21)) zu sehen ist. Der Ausbeutenverlauf der beiden Spezies kann damit sehr gut wiedergegeben und die Lösung des kinetischen

Differential-Gleichungsmodells von Reaktion 14 dargestellt werden. Die maximale TFE-Ausbeute ist mit fast 50% sehr hoch und die hierfür nötigen Leistungen von 320 W gering. Die für die Reaktion bestimmten kinetischen Parameter können Tabelle 4 entnommen werden.

Tabelle 3: Bestimmung der kinetischen Parameter der Temperaturvariation

Einsatzgas	Co-Feed	$k_0$	$E_A$	$k_{TFE}/k_{C_2F_6}$	$k_{TFE}/k_{HFP}$	tau	Umsatz <sub>max</sub>	A TFE max	$T_{max}$ in °C	$P_{max}$ in W
C <sub>4</sub> F <sub>10</sub>		4739	16457	1		75	99	48	250	320
C <sub>4</sub> F <sub>10</sub>	H <sub>2</sub>	1934102	42811	2		75	100	>50	328	2500
C <sub>2</sub> F <sub>6</sub>		126	12266	-	18	188	82	27	330	290

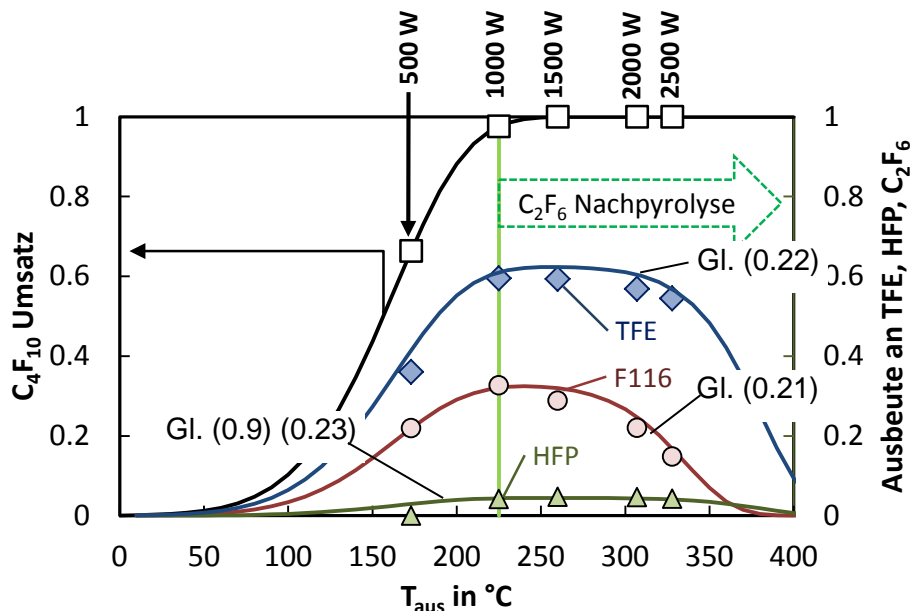


Abbildung 28: Umsatz und Ausbeutenverlauf der Perfluorbutan-Pyrolyse mit Wasserstoff als Co-Feedgas in Abhängigkeit der Temperatur (Parameter nach Tabelle 5 Nummer 2;  $k_1/k_2=1/2$ )

Wird dem Eduktgas Wasserstoff zugegeben, führt dies zu einer deutlichen Erhöhung der nötigen Mikrowellenleistung, was auf die hohe MW-Absorptionsfähigkeit von Wasserstoff zurückzuführen ist. So kann ein ca. 60% Umsatz erst bei einer Leistung von 500 W erreicht werden. Abbildung 58 zeigt den Temperaturverlauf bei der Perfluorbutan-Pyrolyse unter Zudosierung von 20 %-Wasserstoff (7 mL/min). Das generelle Verhalten des C<sub>4</sub>F<sub>10</sub>-

Umsatzes und der TFE,  $C_2F_6$ , und HFP-Ausbeuten folgt dem gleichen Schema wie ohne Wasserstoffzugabe und das System lässt sich ebenfalls sehr gut mit dem Reaktionsnetzwerk (Reaktion 14) und den Gl. (0.9) und (0.20) bis (0.23) beschreiben.

Neben den deutlich höheren Leistungen die zur Pyrolyse notwendig sind, ist die TFE-Ausbeute um 33% verbessert und erreicht über 50%. Bestimmt man die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante für die  $C_2F_6$ -Bildung iterative durch Gl. (0.22) kann man die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante zur direkten TFE-Bildung nach Gl. (0.18) aus der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der  $C_4F_{10}$  Abreaktionsrate bestimmen. Das Verhältnis der beiden Reaktionsgeschwindigkeiten für die Reaktion ergibt dann für eine Reaktion ohne Wasserstoff  $k_{TFE}/k_{C_2F_6} = 1/1$  und für eine Reaktion mit Wasserstoff 2/1. Der Einfluss der Co-Feed-Gase soll allerdings nochmal in Kapitel 7.4.5 genauer beschrieben werden.

Beim Wechsel zu Perfluorethan als Einsatzgas (Abbildung 59) kann zum einen ein Sinken des Umsatzes bei gleicher Temperatur / Mikrowellenleistung, was sich in einem niedrigerem Häufigkeitsfaktor um den Faktor 40 und einer vergleichbaren Aktivierungsenergie bemerkbar macht (vgl. Tabelle 4), und zum anderen eine geringere TFE-Ausbeute beobachtet werden. So konnten mit Perfluorethan ein Maximalumsatz von 82 % und eine Maximalausbeute an TFE von 27% erreicht werden. Der Anteil von HFP im Gesamtabgas bleibt bei den untersuchten Temperaturen gering.

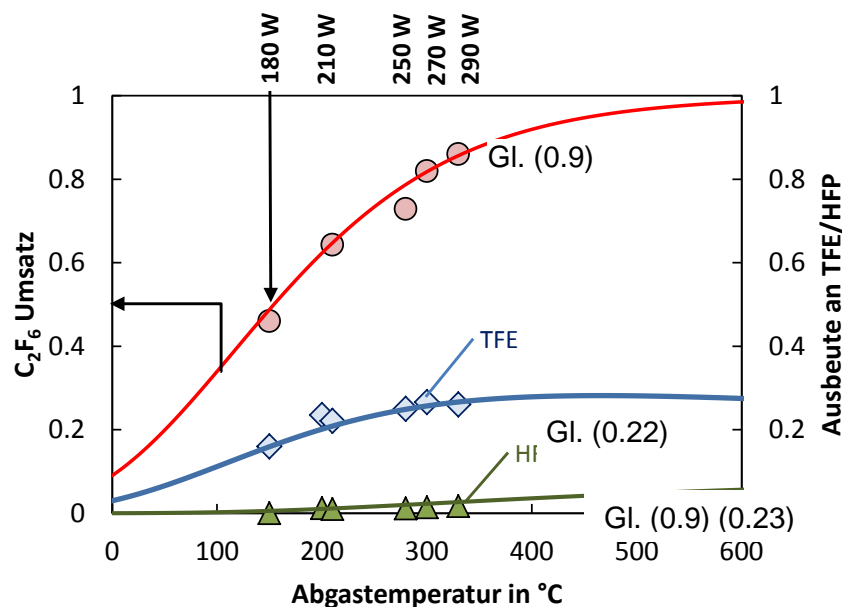


Abbildung 29: Umsatz und Ausbeutenverlauf der reinen Perfluorethan-Pyrolyse in Abhängigkeit der Temperatur (Parameter nach Tabelle 5 Nummer 5;  $k_2/k_4 = 18/1$ )



Die Messergebnisse können erneut sehr gut mit dem Netzwerk der Reaktion 15 beschrieben werden, was anhand der Kurven in Abbildung 59 gut zu erkennen ist. Werden die berechneten Umsätze und Ausbeuten gegen die gemessenen in einem Paritätsplot aufgetragen (Abbildung 60) wird ersichtlich, dass alle Messergebnisse für die drei gezeigten Versuche innerhalb eines 10% Koinzidenz-Intervall wiedergegeben werden können, so dass von einer sehr guten Übereinstimmung des Modells gesprochen werden kann.

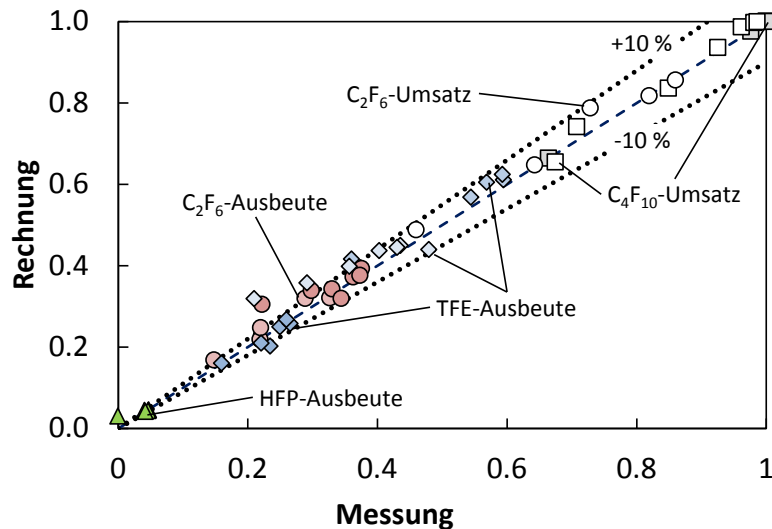


Abbildung 30: Paritätsplot für der Umsätze und Ausbeuten der Temperaturversuche gegen die nach Gl. (0.9) und (0.20) bis (0.23) berechneten Werte

Ausgehend davon wurden für alle durchgeführten Messergebnisse die kinetischen Parameter durch eine Reaktion 1. Ordnung bestimmt. Werden die Temperaturabhängigkeiten aller durchgeführten Versuche dargestellt, so kann die vermutete Reaktion 1. Ordnung vollends bestätigt werden, da für alle Experimente eine Arrheniusauftragung möglich ist (Abbildung 61). Selbst bei Zugabe von Co-Feedgasen ist keine gravierende Veränderung der Kinetik erkennbar, lediglich bei Zugabe von  $H_2$  ist eine bereits beschriebene deutliche Veränderung hin zu höheren Temperaturen messbar, was auf die hohe Mikrowellenabsorptionsfähigkeit von Wasserstoff zurückzuführen ist.

Vergleicht man die ermittelten kinetischen Parameter, so liegen die Häufigkeitsfaktoren für die  $C_2F_6$ -Pyrolyse in der gleichen Größenordnung, mit Ausnahme von Wasserstoff als Co-Feed. Gleiches gilt für die Häufigkeitsfaktoren der  $C_4F_{10}$ -Pyrolyse (Tabelle 5). Die Aktivierungsenergien zeigen ein ähnliches Bild, sind allerdings deutlich niedriger als vergleichbare Messungen von Yu et. al ( $E_A = 295 \text{ kJ/mol}$ ;  $k_0 = 5 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$ ) [30]. Da sich Aktivierungsenergien von rein thermischen Gasphasenreaktionen an der zu spaltenden



Bindungsenergie orientieren, kann an dieser Stelle von einer Plasmakatalyse gesprochen werden.

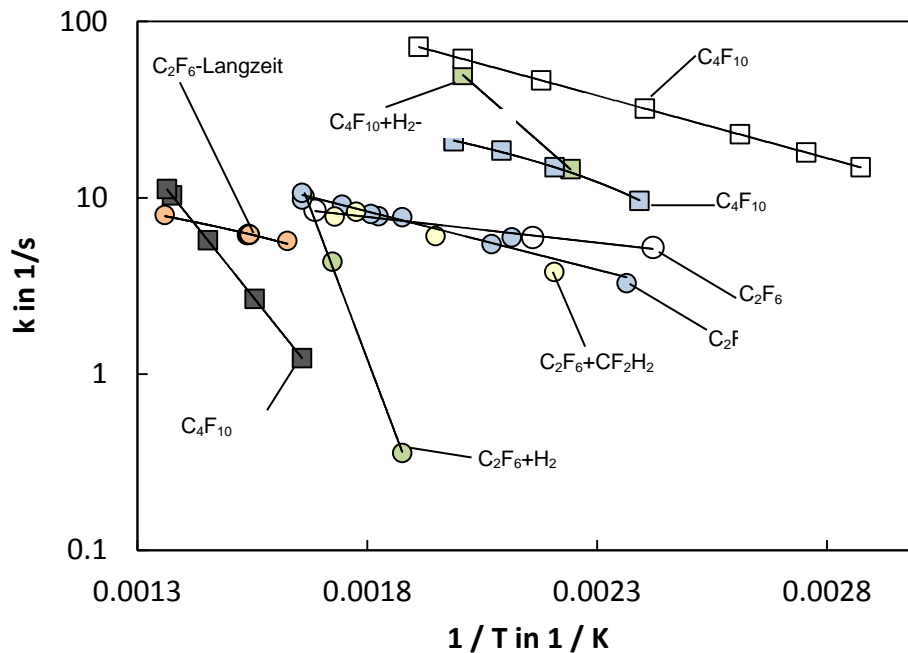


Abbildung 31: Arrheniusplot für alle durchgeführten Experimente (Parameter nach Tabelle 5)

Tabelle 4: Zusammenfassung der durchgeführten Experimente im Plasma

Nummer	Einsatzgas	Co-Feed	$k_0$ in 1/s	$E_A$ in KJ/mol	Tau in ms	Umsatz max	A TFE max	$T_{max}$ in °C	$P_{max}$ in W	Raum-Zeit-Ausbeute in kg/m <sup>3</sup> /h
1	C <sub>4</sub> F <sub>10</sub>		4739	16457	75	99	48	250	320	618
2	C <sub>4</sub> F <sub>10</sub>	H <sub>2</sub>	1934102	42811	75	100	>50	328	328	718
3	C <sub>4</sub> F <sub>10</sub>	CO	21134	27761	2	98	>50	270	280	569
4	C <sub>4</sub> F <sub>10</sub>		2508	20146	173	95	47	230	250	607
5	C <sub>2</sub> F <sub>6</sub>		26	5459	75	66	12	350	320	132
6	C <sub>2</sub> F <sub>6</sub>	H <sub>2</sub>	1.E+11	113462	75			328	2500	
7	C <sub>2</sub> F <sub>6</sub>		3.E+05	61051	75	64	10	460	2500	78
8	C <sub>2</sub> F <sub>6</sub>		126	12266	188	82	27	330	290	298
9	C <sub>2</sub> F <sub>6</sub>	H <sub>2</sub>	90	10861	188	87	32	330	290	298
10	C <sub>2</sub> F <sub>6</sub>	CF <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	142	13284	161	80	23	305	315	453
LZ	C <sub>2</sub> F <sub>6</sub>		127	16590	188	78	30	603	350	228
11	CF <sub>4</sub>	H <sub>2</sub>			113	9	9	250	350	618

## 7.4.2 Einfluss der Verweilzeit

Die Verweilzeit geht nach Gl. (0.10) exponentiell wie die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante in den Umsatz ein. So wäre zu erwarten, dass eine Verweilzeiterhöhung zu einer Erhöhung des Umsatzes führt (vgl. Abbildung 37 und Abbildung 38). Im Plasmareaktor war die Variation der Verweilzeit bei gleichzeitiger konstanter Temperatur-Vorgabe nicht möglich. Dies liegt insbesondere daran, dass Änderungen am Volumenstrom das Absorptionsverhalten des Plasmas ändern.

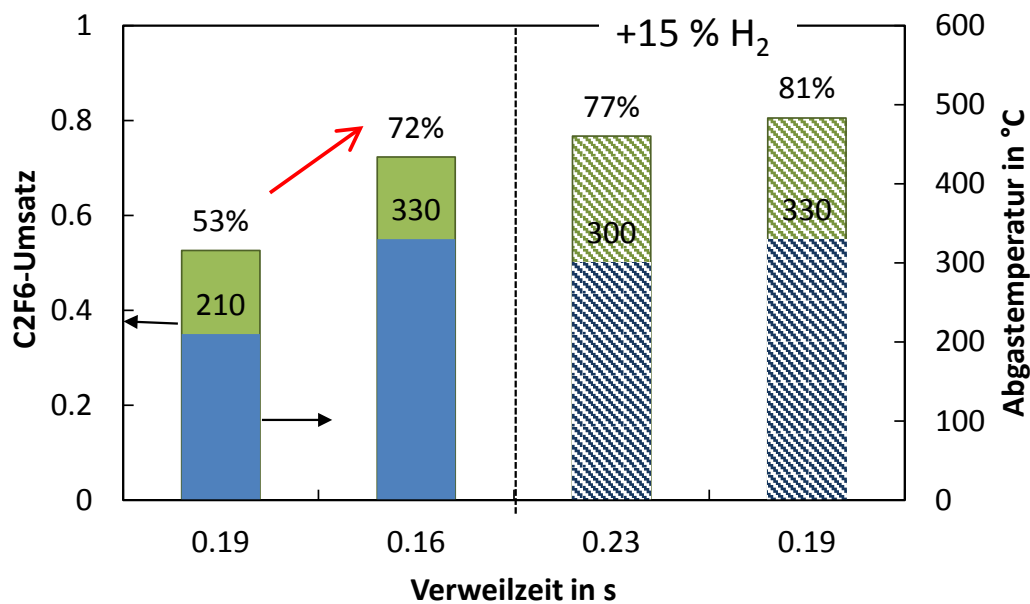


Abbildung 32: Erhöhung des Umsatzes durch Verweilzeiterniedrigung für die C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>-Pyrolyse mit H<sub>2</sub> und ohne H<sub>2</sub>-Zugabe

So führt die Verringerung der Verweilzeit zur beschriebenen Einschnürung, was anhand Abbildung 62 gut zu erkennen ist, da bei einer Verringerung von 0.03 s (6 l/min auf 7 l/min) die Temperatur um 120 °C steigt und infolge der Temperaturerhöhung der Umsatz dementsprechend um 20% ansteigt. Gleiches gilt zwar in geringerem Maße aber in gleicher Tendenz bei der zusätzlichen Zudosierung von 15% Wasserstoff, bei der ein 4% mehr Umsatz erreicht wird. Die Versuche zeigen erneut, dass die Perfluoralkan-Pyrolyse kinetisch limitiert ist.

### 7.4.3 Einfluss der Co-Gase

Nachdem durch Zugabe von  $H_2$  bei der Perfluorbutan-Pyrolyse eine deutliche Zunahme der TFE-Ausbeute beobachtet wurde, sollte eine systematische Untersuchung des Co-Feed-Gases erfolgen.

Hierzu ist der Stoffmengenanteil der Gasphase  $y$  der Co-Komponente  $i$  folgendermaßen definiert:

$$y_i = \frac{[i]}{[i] + [\text{Eduktgas}]} \quad (7.1)$$

#### 7.4.3.1 Wasserstoff

Zunächst wurde der Einfluss von Wasserstoff auf die Pyrolyse von Perfluorethan untersucht.

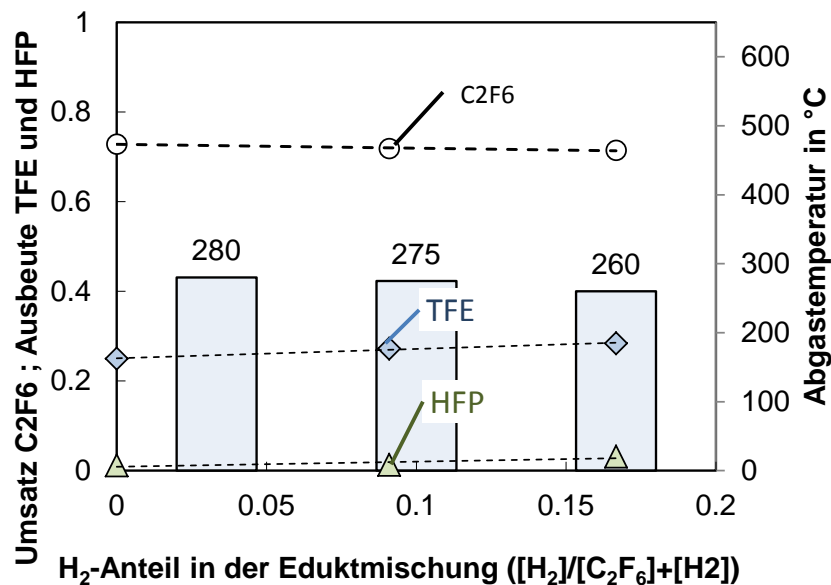


Abbildung 33: Variation des Wasserstoff-Stoffmengenanteils in der Eduktgasmischung (Parameter nach Tabelle 5 Nummer 5)

Abbildung 65 zeigt die Variation des Wasserstoff-Stoffmengenanteils von 0 bis ungefähr 20 mol-%. Entgegen der Pyrolyse von Perfluorbutan, wo eine Steigerung von ca. 10% beobachtet werden konnte, bleibt bei der Pyrolyse von Perfluorethan, der Umsatz und die TFE-Ausbeute konstant. Es kann sogar beobachtet werden, dass die Temperatur infolge der

MW-Absorption sogar sinkt, was hinsichtlich einer kinetischen Limitierung unvorteilhaft ist. Visuell konnte eine zunehmende Orangefärbung mit zunehmendem Wasserstoffanteil im Plasma beobachtet werden. Erneut bleibt bei Perfluorethan-Pyrolyse die TFE-Ausbeute deutlich unterhalb der erwarteten 60% (Umsatz = Ausbeute). Die fehlende Ausbeute müsste somit in Kohlenstoff oder nicht detektierbaren Verbindungen resultieren, die allerdings im Perfluorethan-System auch beim Langzeitversuch nicht nachgewiesen werden konnten.

#### 7.4.3.2 Kohlenmonoxid

Da sich im Perfluorbutan-System die Zugabe von  $H_2$  hinsichtlich der TFE-Ausbeute als positiv herausgestellt hat, ein Einfluss beim Perfluorethan-System nicht nachgewiesen werden konnte, wurde Kohlenmonoxid als Co-Feed im Perfluorbutan-System untersucht.

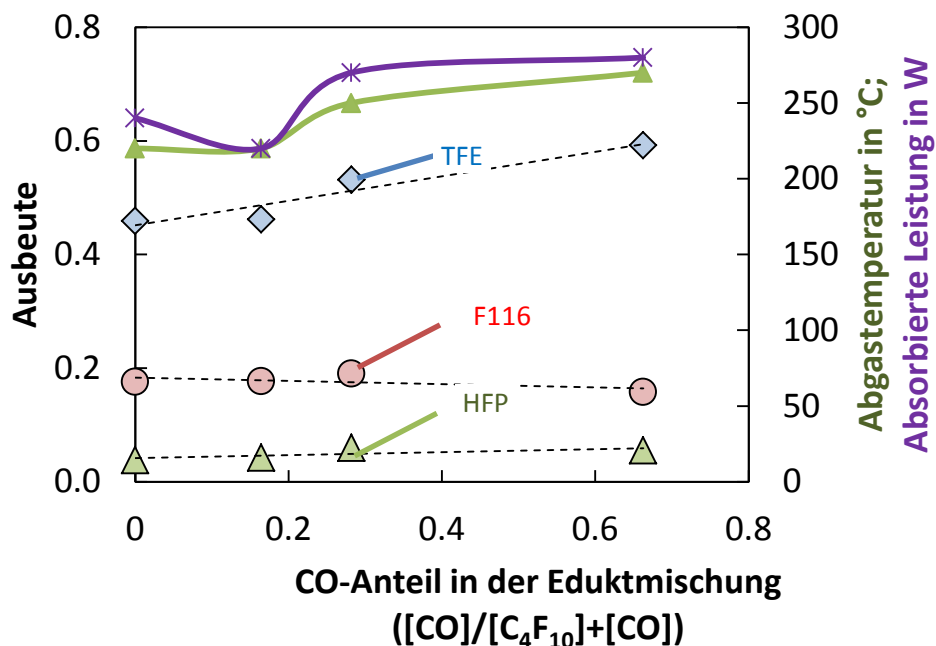


Abbildung 34: Variation des CO-Stoffmengenanteils in der Eduktgasmischung (Parameter nach Tabelle 5 Nummer 3)

Abbildung 66 zeigt die Variation des Kohlenmonoxid-Anteils in der Eduktgasmischung über weiten Bereich von 0 bis 70%. Es zeigt sich, dass nicht nur die TFE-Ausbeute durch Zugabe von CO steigt, sondern der Umsatz von 86% auf 96% ansteigt. Diese zusätzliche Umsatzzunahme kann durch eine verbesserte Absorption der MW-Strahlung erklärt werden. Im Gegensatz zu Wasserstoff konnte für CO daher keine starke Zunahme der nötigen Mikrowellenleistung festgestellt werden. Die mögliche Bildung von Difluorphosgen nach Reaktion 8 konnte nicht beobachtet werden, da die GC-Messung des Produktgases nach der

Quensche erfolgt, in der das Difluorphosgen zu Kohlendioxid und HF nach Reaktion 10 hydrolisiert wird. Allerdings sinkt durch die Zugabe von CO am Gesamtstrom die Raum-Zeit-Ausbeute.

### 7.4.3.3 Difluormethan

Die Verwendung von Difluormethan als Co-Feed wurde aufgrund der Stoßwellenexperimente von Luther [34] durchgeführt. Bei den Stoßwellenexperimenten konnte eine hohe TFE-Ausbeute erreicht werden. Die Verwendung von reinem Difluormethan in der Plasmacavity führte zwar zu Umsätzen von 56% bei 250°C (Abbildung 67), allerdings ohne nachweisbare TFE-Ausbeuten. Nach Experiment konnte in der Quensche hohe Ruß-Mengen festgestellt werden, woraus geschlossen werden kann, dass bei der Difluormethan-Pyrolyse fast ausschließlich Ruß entsteht.

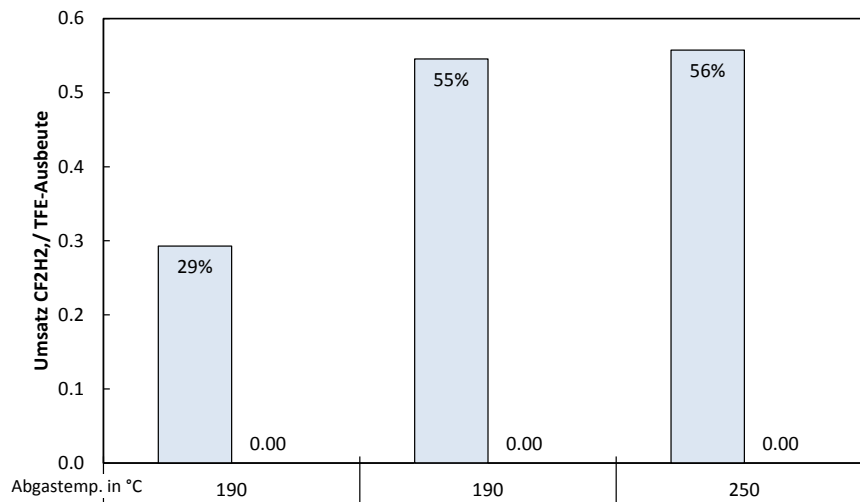


Abbildung 35: Difluormethan Umsatz bei unterschiedlichen Temperaturen

Wird das Difluormethan als Co-Feed eingesetzt und der Stoffmengenanteil der Eduktgase von 0 bis 1 variiert, so bleibt die TFE-Ausbeute über den gesamten Verteilungsbereich konstant um bei reinem Difluormethan auf 0 zu fallen (Abbildung 68).

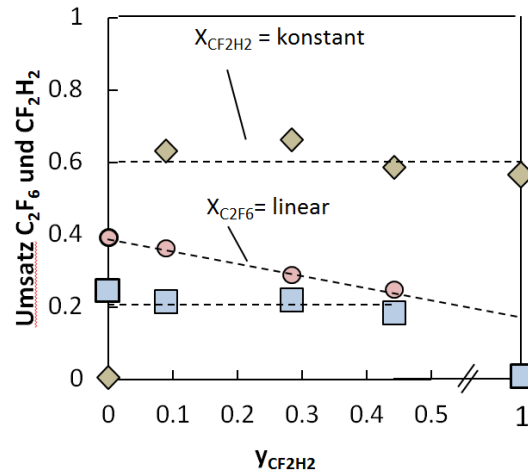


Abbildung 36: Variation des  $\text{CF}_2\text{H}_2$ -Stoffmengenanteils in der Eduktgasmischung (Parameter nach Tabelle 5 Nummer 10)

Der Umsatz an Difluormethan bleibt ebenfalls konstant, während der Umsatz von  $\text{C}_2\text{F}_6$  linear absinkt. Somit ergibt sich, dass der Einsatz von Difluormethan nicht zu einer Ausbeuten-Erhöhung führt, sondern lediglich eine massive Rußbildung beobachtet werden kann.

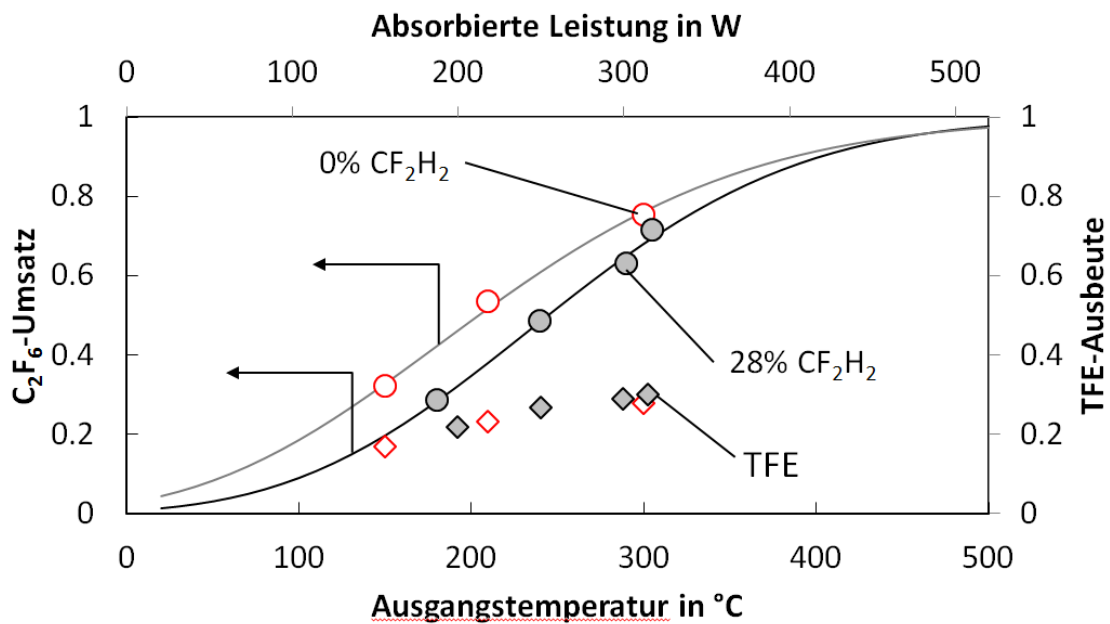


Abbildung 37: Temperaturabhängigkeit der Perfluorbutan-Pyrolyse ohne und mit 28% Difluormethan-Beimischung

Die Variation der Mikrowellenleistung bei Zugabe von 28% Difluormethan führt zu einem Absinken des Perfluorethan-Umsatzes im Vergleich zur Pyrolyse von reinem Perfluorethan

(Abbildung 69). Jedoch bleibt die TFE-Ausbeute konstant, was über eine Difluormethan-Pyrolyse mit TFE-Bildung kompensiert wird, sodass anzunehmen ist, dass lediglich bei reiner Difluormethan-Pyrolyse kein TFE gebildet wird. Das System gehorcht auch bei dieser Feedgas-Zusammensetzung der Reaktion 1. Ordnung.

#### 7.4.4 Perfluorethan-Langzeitversuch

Anhand der durchgeführten Parameterstudien wurde für einen Langzeitversuch die bestmöglichen Zustände eingestellt und das Langzeitverhalten der Plasmaanlage studiert. Hierzu sollte insbesondere die Stabilität des Plasmas, das Umsatz- und Ausbeutenverhalten bei längerer Versuchszeit untersucht werden.

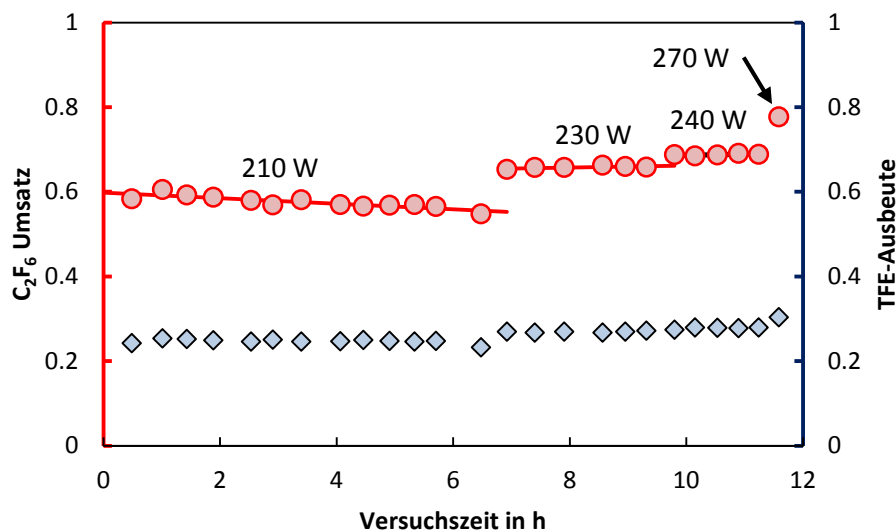


Abbildung 38: Langzeitversuch zur Perfluorethan-Pyrolyse

So wurde das Perfluorethan ausgewählt, da dort kein Vollumsatz zu erwarten war. Zu Beginn des Versuchs wurde eine Leistung von 210 W eingestellt. Abbildung 70 zeigt das Umsatzverhalten über die Versuchszeit in Stunden. In den ersten 6 Stunden wurde die Leistung wie bereits erwähnt bei 210 W konstant gehalten und ein leichter Umsatzrückgang von ausgehend 60% auf 55% ist zu erkennen. Durch die Erhöhung der Leistung auf 230 W stieg der Umsatz auf 65 % an und bleibt für rund 4 Stunden konstant, bis die Leistung auf 240 W erneut erhöht wurde, wodurch der Umsatz anstieg. Nach 11 Stunden wurde die Leistung nochmals auf 270 W erhöht und der maximal gemessene Umsatz von ca. 80% erreicht.

Die Leistung wurde in 50 W Schritten im Anschluss nach einer kurzen stationären Phase von wenigen Minuten bis zum Zusammenbruch des Plasmas erhöht (Abbildung 71). Bei Erreichen einer absorbierten Leistung von 350 W brach dann das Plasma zusammen und

erlosch. Dies sind ca. 100 W mehr als in den Kurzzeitversuchen maximal erreicht wurde. Das Plasma stabilisiert sich somit mit fortschreitender Versuchsdauer und wird gegenüber Druckschwankungen deutlich stabiler, was durch eine Variation des Volumenstroms bei hohen Leistungen (300 W) überprüft wurde.

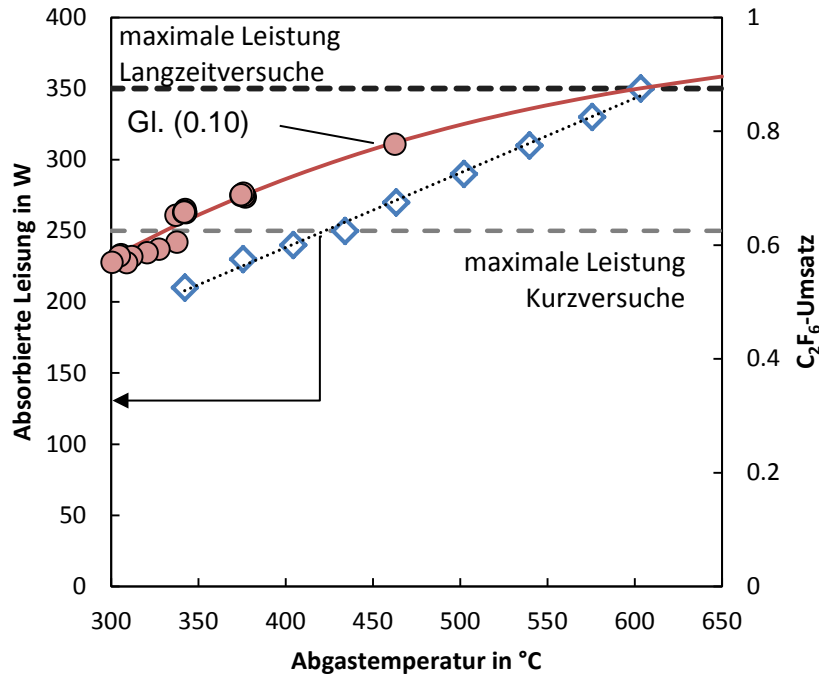


Abbildung 39: Abhängigkeit der Abgastemperatur von der absorbierten Leistung und Temperaturabhängigkeit der C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>-Umsätze

In Abbildung 71 ist zudem deutlich erkennbar, dass die Abgastemperatur linear mit der absorbierten MW-Leistung zusammenhängt und die grundlegende Annahme noch mal bestätigt. Weiterhin dargestellt sind die gemessenen Umsätze bis 460 °C (270 W; vgl. Abbildung 70) in Abhängigkeit der Abgastemperatur. Extrapoliert man über die Kinetik den Umsatz bei 600 °C (350 W absorbierte Leistung) so kann ein maximaler Umsatz von 90 % mit dem Aufbau realisiert werden. Die während des Versuchs in der Quenschleife ausgewaschene Menge an festem Kohlenstoff beträgt ca. 0,2 g. Über den Gesamtversuch wurden 164 g Perfluorbutan pyrolysiert, was bei einem mittleren Umsatz von 63 % rund 100 g Produktgas entspricht. Die Ausbeute an Feststoff beträgt demnach nur 0,1 % und ist zu vernachlässigen.



## 8 Diskussion und Ausblick

Bei der Verfahrens-, Prozess- und Reaktorentwicklung zur chlorfreien TFE-Synthese konnte eines der drei vorgesehenen Technologiekonzepte zur Aktivierung der perfluorierten Aliphaten erfolgreich realisiert werden. Während eine katalytische Aktivierung im Rohrreaktor und der Betrieb des entwickelten Plasmamikroreaktors nicht realisierbar waren, konnte durch das entwickelte Plasmaverfahren die direkte Tetrafluorethylen-Synthese, ausgehend von Perfluorethan und Perfluorbutan vollständig chlorfrei durchgeführt werden.

Für das entwickelte Plasmaverfahren gilt, dass die gemessenen Umsätze und Konzentration sich nach einer klassischen reinen Gasphasenreaktion 1. Ordnung hervorragend beschreiben lassen und somit lediglich kinetisch limitiert sind, was auch die Messungen kalten DBD-Plasma bestätigen, bei denen keine Umsätze und TFE-Ausbeuten beobachtet wurden.

Die Ausbeuten von TFE, HFP und Perfluorethan können im Plasma mit einem Reaktionsnetzwerk sehr gut beschrieben und berechnet werden. Die hierfür notwendigen kinetischen Parameter wurden in der Arbeit bestimmt. Die Aktivierungsenergien liegen ungefähr eine Größenordnung unter denen, die in rein thermischen Gasphasenprozessen vermessen wurden, woraus geschlossen werden kann, dass das Plasma einen katalytischen Effekt besitzt. Mit Perfluorethan konnten sehr hohe Umsätze bis zu 80% bei vergleichbar niedrigen Temperaturen realisiert werden, während Perfluorbutan sogar vollständig umgesetzt werden konnte.

Allerdings führen Feststoff-Ablagerungen im Plasma bei Anwendung im Mikroreaktor hingegen zu einer schnellen Zerstörung der feinen Kanäle durch Überhitzung und schließen somit eine Verwendung von Mikroreaktoren bei der TFE-Synthese nach bisherigem Erkenntnisstand aus.

Eine mögliche alternative Anwendung der Mikroreaktoren ergibt sich aus der Anforderung einer schnellen Quenschneide der Produktgase, was sich über einen Mikrowärmetauscher einfach realisieren lassen würde.

Anhand der Untersuchung kann festgestellt werden, dass es sich beim vorliegenden Verfahren, wie auch beim industriellen R22-Verfahren um eine Ultrapyrolyse handelt, bei der die TFE-Ausbeute unter folgenden Bedingungen maximiert werden kann:

- Sehr kurze Verweilzeit von wenigen Millisekunden bei
- gleichzeitig hohen Temperaturen,
- isothermer Betriebsweise

- und anschließender schneller Quenschne

Daraus ergibt sich, dass der Wärmestrom zur schnellen Aufheizung und zur Aufrechterhaltung der isothermen Bedingungen bei gleichzeitiger sehr endothermer Reaktion den limitierenden Faktor darstellt, insbesondere da die nötige Reaktionswärme mit mindestens 150 KJ/mol doppelt so hoch ist wie die vergleichbare R22-Pyrolyse. Hierbei konnten durch das Plasma sehr hohe Transferraten erzielt werden.

Das entwickelte Plasmaverfahren muss für einen industriellen Einsatz jedoch noch stark weiterentwickelt werden, auch wenn für einen Laborprozess mit einem Time-on-stream von 12 Stunden eine sehr lange Betriebszeit realisiert werden konnte. Positiv hierbei zeigte sich, dass der Prozess mit zunehmender Laufzeit an Stabilität gewinnt und das Plasma deutlich robuster gegenüber Druckschwankungen wird. Vorteilhaft ist die nachgewiesene Reaktion 1. Ordnung, die ein Up-Scale hinsichtlich der Reaktionstechnik vereinfacht.

Vor dem Hintergrund des hohen Einsparpotentials hinsichtlich Energie, unerwünschter Nebenprodukte und zu entsorgender Abfallsäure bietet das entwickelte Konzept der Plasma-TFE-Konvertierung eine nachhaltigere TFE-Synthese, insbesondere da mit dem dargestellten Verfahren neben gasförmigen auch aus verdampfbaren perfluorierten Flüssigkeiten das TFE-Monomer rückgewonnen werden könnte und somit der Fluorkreislauf für diese Stoffklasse von gasförmigen und flüssigen Fluorverbindungen geschlossen wird.

Aus der Ähnlichkeit der beiden Pyrolyseverfahren ergibt sich, dass eine R22-Pyrolyse aufgrund der gleichen Limitierungen wie beim Plasma-TFE-Verfahren ebenfalls in einem Plasmaverfahren durchführbar sein müsste und deutlich höhere Ausbeuten bei gleichzeitiger Minimierung unerwünschter Nebenprodukte ermöglichen dürfte, was jedoch in zukünftigen Studien genauer untersucht werden muss. Ebenfalls untersucht werden sollte die Plasmakonvertierung von teilfluorierten leicht verdampfbaren Kohlenwasserstoffen mit einem Wasserstoff zu Fluor-Verhältnis von höchstens 1 zu 3, da diese in größeren Mengen bei der elektrochemischen Fluorierung als Nebenprodukte gebildet werden und diese sich auch als TFE-Rohstoffquelle erweisen könnten.

## 9 Energetische Bewertung (Ökobilanz)

Der Begriff der energetischen Bewertung spielt in Politik und Wirtschaft eine zunehmend wichtigere Rolle, da Umweltbelastungen durch Gewinnung von Erdöl, Erdgas und Kohle oder durch die Verbrennung fossiler Brennstoffe entstehen. Der gestiegene und immer noch steigende Ressourcenverbrauch spielt dabei eine wichtige Rolle bei der Bewertung von bestehenden Produktionsverfahren. Weil Energie und Ressourcen oft ineffizient genutzt werden, müssen Lösungsansätze und Konzepte zur Energie- und Materialeinsparung erarbeitet und umgesetzt werden, auch um Treibhausgasemissionen vermieden. Abhängig von der Bilanzierungsmethode sollen dabei die Belastungspotentiale von der Herstellung über die Nutzung bis zur Entsorgung betrachtet werden. Eine Übersicht über verschiedenen Verfahren und das generelle Vorgehen bei einem Life Cycle Assessment gibt z.B. [56,60]. Die Treibhauspotentiale und andere schädliche Nebenprodukte werden dabei bestmöglich ermittelt und so können Vergleiche zwischen alternativen Prozessrouten durchgeführt werden.

Aus diesem Grund soll ein energetischer Vergleich zwischen der technischen Route zur Herstellung von Tetrafluorethylen, der konventionellen R22-Route und der in dieser Arbeit entwickelten und durchgeführten chlorfreien Tetrafluorethylen-Synthese durchgeführt werden. Hierzu sind zunächst beide Verfahren zu analysieren und die Systemgrenzen der Bilanzierung festzulegen. Zur Bilanzierung soll jeweils der kumulierte Energieaufwand (KEA) ermittelt. Hierbei muss zwischen kommerziellen z.B. Ecoinvent und frei zugänglichen Datenbanken wie Probas unterschieden werden. Für beide Verfahren müssen die Massenströme bzw. Stoffmengenströme berechnet bzw. abgeschätzt werden. Die thermischen und elektrischen Prozessenergien müssen ebenfalls für beide Verfahren ermittelt bzw. berechnet werden. Hierbei müssen die thermodynamischen und reaktionstechnischen Kenngrößen der Reaktionen berücksichtigt werden. Da ein neues im Labormaßstab erprobtes Verfahren nur bedingt mit dem industriellen Verfahren vergleichbar ist, muss für dieses Verfahren ein Up-Scale durchgeführt werden. Abschließend werden die beiden Verfahren energetisch bewertet und verglichen. Die energetische Bewertung kann somit in ein 6 stufiges Verfahren zusammengefasst werden:

1. Festlegung der Bilanzierungsmethode
2. Festlegung der Systemgrenzen
3. Erstellung der Prozessketten
4. Datenbeschaffung, Up-Scaling, Berechnung
5. Vergleich beider Verfahren

## 6. Fazit

### 9.1 Festlegung der Bilanzierungsmethode der Ökobilanz

#### 9.1.1 Kumulierter Energieaufwand

Es gibt mehrere Möglichkeiten, um eine Umwelt- oder Energiebilanz durchzuführen. Der kumulierte Energieaufwand betrachtet die Energie, die bei einem Prozess aufgewendet werden muss und ist ein Bewertungskriterium zur Darstellung ökologischer Auswirkungen. In der VDI-Richtlinie 4600 wurde er methodisch beschrieben. KEA ist die Gesamtheit des Energieaufwandes, der im Zusammenhang mit Herstellung, Nutzung und Entsorgung eines Produktes entsteht.

$$KEA = KEA_H + KEA_N + KEA_E$$

Die Life-Cycle Orientierung des KEA wird dadurch gewährleistet, dass sich der KEA aus drei Komponenten zusammensetzt. KEA ist die Summe aus dem KEA-Wert der Herstellung, der Nutzung und der Entsorgung. Bei der Herstellung wird auf die Gewinnung und die Verarbeitung des Produkts, sowie die Entsorgung der Betriebs-, Hilfs- und Werkstoffe und wenn nötig auch auf die Distribution eingegangen. Die Nutzung umfasst den Energieverbrauch während des Betriebs sowie die KEA-Werte für erforderliche Ersatzteile, Hilfs- und Betriebsstoffe und Betriebsmittel. Bei der Entsorgung werden der Energieverbrauch für die Entsorgung des eigentlichen Produkts sowie der Energieverbrauch für die Entsorgung der erforderlichen Ersatzteile, Hilfs- und Betriebsstoffe und Betriebsmittel addiert. Die einzelnen Inputs werden jeweils aufsummiert. Die Summe aller Primärenergieinputs wird mittels Prozesskettenanalyse erarbeitet. Primärenergien sind „energetisch genutzte Ressourcen“, wie fossile und nukleare Energieträger, sowie auch erneuerbare Energiequellen; nicht energetische nutzbare Reststoffe werden nicht berücksichtigt. Um dem ökologischen Gedanken gerecht zu werden, wird der KEA-Wert in einen erneuerbaren Energieanteil für regenerative Energien, einen nichterneuerbaren Energieanteil für fossile/nukleare Energien und einen Anteil für andere Energien, die sich aus energetisch genutzten Reststoffen ergeben, aufgeteilt. Da für den Vergleich der beiden Verfahren lediglich die Energiewerte für die Herstellung von Tetrafluorethylen ermittelt werden müssen, kann auf die kommutierten Energieaufwendungen für Nutzung und Entsorgung des Tetrafluorethylen verzichtet werden.

##### 9.1.1.1 Prozessorientierte Basisdaten für Umweltmanagement-Instrumente (ProBas)

Die benötigten KEA-Werte können aus der ProBas-Datenbank entnommen werden. Die Abkürzung ProBas steht für Prozessorientierte Basisdaten für Umweltmanagement-

Instrumente [46]. ProBas ist eine Datenbank für Lebenszyklusdaten. Es ist ein IT-Projekt des Umweltbundesamtes für Mensch und Umwelt in Zusammenarbeit mit dem Öko-Institut. APME, GEMIS, UBA und ecoinvent stellen auf dieser Plattform ihre Daten zur Verfügung. APME steht für „Association of Plastics Manufacturers in Europe“ und bietet unter anderen Ökobilanzdaten für Kunststoffprodukte. GEMIS bedeutet „Globales Emissions-Modell Integrierter Systeme“. Es ist ein Ökobilanz- und Stoffstromanalyse-Werkzeug mit öffentlicher Datenbank des Öko-Instituts. Das Umweltbundesamt, kurz UBA, ist der wissenschaftliche Geschäftsbereich des Bundesamtes für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit.

### 9.1.1.2 ecoinvent

ecoinvent ist eine kostenpflichtige Datenbank vom Schweizer Zentrum für Ökoinventare. Anders als ProBas werden hier nur Daten bereitgestellt, die auch vom ecoinvent-Zentrum selbst berechnet wurden. Die internationale Datenbank ist derzeit weltweitführende Quelle für Ökobilanzdaten. Sie wird von über 2500 Nutzern in über 40 Ländern für Ökobilanzen, Umweltproduktdeklarationen, CO<sub>2</sub>-Bilanzen, der Integrierten Produktpolitik, Life Cycle Management, Umweltdesign, zur Umweltzertifizierung und anderen Anwendungen benutzt. Der Datenbestand beinhaltet Sachbilanzdaten zu Energie (z.B. Strom, Biomasse), Materialien (Chemikalien, Mineralische Rohstoffe), Abfallentsorgung, Transporte, landwirtschaftliche Produkte und Prozesse, Elektronik, Metallverarbeitung und Gebäudelüftung [47].

### 9.1.2 Energetische Bilanzierung auf Basis thermodynamischer Daten

Je nach Datenquelle ergeben sich häufig erhebliche Unterschiede in den KEA-Werten. Zudem zeigen sich bei detaillierter Recherche teilweise Bilanzierungsfehler beim LCAs im Bereich der R22- und der Tetrafluorethylen-Herstellung. So kann in der Studie *Comparative Life Cycle Assessment of Commonly Used Refrigerants in Commercial Refrigeration Systems* von Bovea et. Al [58] die Massen- und Stoffmengenbilanz nicht geschlossen werden, was auf eine fehlerhafte Prozessanalyse oder fehlendes verfahrenstechnisches Verständnis zurückzuführen ist. Gleiches gilt für die Studie von *Bauer, I und Weible, S: Background Report for the LCA ETFE Construction Element 2011* Leinfelden, PE International.

## 9.2 Festlegung des Bilanzraumes

Zur Vereinfachung der Bilanz wird in beiden Verfahren lediglich die Prozesskette bis zum Tetrafluorethylen untersucht, da die Energiekosten der Folgeprodukte für Herstellung und Entsorgung gleich sind und deshalb vernachlässigt werden können. Allgemein problematisch ist die Festlegung des Bilanzraums, da neben den energetischen Aufwendungen für die stationären Prozessbedingungen auch solche für instationäre Faktoren wie z.B. die energetischen Aufwendung für den Bau der einzelnen Anlagen mitbilanziert werden können. Da es beim neuartigen Plasma-Verfahren allerdings keine Erfahrungen zum Bau solcher hochkomplexer Anlagen gibt, sollen bei der vorliegenden Bilanzierung lediglich die stationären Terme Berücksichtigung finden.

Der Transport der Zwischenprodukte erfolgt ausschließlich auf der Schiene. Aus der Arbeit von *Baier et.al* [59] geht hervor, dass die energetischen Aufwendungen für den Transport per Bahn zu vernachlässigen sind, was auch von anderen Arbeiten so bestätigt wird. Die Bereitstellung der für die Prozesse notwendigen Betriebsmittel wie Wasser oder Lösungsmittel wird ebenfalls vernachlässigt, da diese i.d.R. aufbereitet und im Kreis geführt werden. Die notwendigen Energien werden in den notwendigen Prozesswärmern oder elektrischen Energien integriert. Gleiches gilt für Energien, die für die Trennung und Rektifikation der jeweiligen Zwischen-Komponenten aufgebracht werden müssen. Diese Abschätzung ist insbesondere aufgrund der geringen Datenlage zu Trennkolonnen und deren Betriebsweise auch nicht anders durchführbar.

Als eingehende Bilanzgrößen werden Schwefelsäure, Methan und Ethan aus Raffineriegas, Wasser, Natriumchlorid und Kalziumfluorid gewählt. Korrekterweise müsste bei der Herstellung von Flusssäure nicht reine Schwefelsäure verwendet werden, sondern Oleum, (Schwefelsäure + SO<sub>3</sub>). Allerdings fehlen hier die nötigen Prozessbedingungen zur Oleumproduktion und die HF-Herstellung wird von ProBas auch falsch angegeben. Im Rahmen der Bilanzgenauigkeit können solche Unkorrektheiten des Ökoinstituts allerdings vernachlässigt werden.

Als ausgehende Bilanzgröße wird das TFE verwendet. Auf die Bewertung der Neben- und Koppelprodukte der einzelnen Prozesse kann nicht eingegangen werden, da verlässliche Daten über Selektivitäten der Einzelprozesse fehlen. Auch bietet die ISO 14040 (Norm für Ökobilanzen) keine Vorschriften zur Handhabung solcher Nebenprodukte und der Weiter-Verwendung bzw. Entsorgung oder Vernichtung. Eine notwendige Bewertung kann nicht erfolgen, weshalb die Neben- und Koppelprodukte keine Berücksichtigung finden. Eine Ausnahme stellt hier Wasserstoff dar, der zweifelsfrei als Wertprodukt zu definieren ist und

zum Hydrieren oder zur Strom- bzw. zur Wärmeerzeugung verwendet werden kann. Da die bilanzierten Verfahren räumlich voneinander getrennt ablaufen und an den Produktionsstandorten keine Raffinerien lokalisiert sind, kann die Verwendung als Hydriergas vernachlässigt werden. Wasserstoffausgangsströme werden deshalb als positiver Wärmeproduzent mitbilanziert, insbesondere da bei den Verfahren 3 bzw. 6 mol<sub>H<sub>2</sub></sub>/mol<sub>TFE</sub> erzeugt werden.

Zum Vergleich der beiden Verfahren werden deshalb die Daten der ProBas-Datenbank für die HF-Erzeugung, Chloralkalielektrolyse, Methan-Chlorierung, R22-Synthese auf der R22-Seite und die Dampfreformierung auf der Plasma-Seite verwendet (vgl. Tabelle 8).

### 9.3 Prozessketten

#### 9.3.1 Reaktionsgleichungen

##### 9.3.1.1 R22-Route

Flusssäure wird im Drehrohrofen durch Reaktion von Schwefelsäure mit Kalziumfluorid gewonnen:



Beim ersten Prozessschritt wird Methan mit Chlorgas zu Trichlormethan radikalisch umgesetzt:



Dabei entstehen neben Trichlor- auch Mono-, Di- und Tetrachlormethan im Gleichgewicht. Die Selektivität zum Trichlormethan beträgt ca. 30% [61].

Das Chlorgas wird über die Chloralkali-Elektrolyse gewonnen:



Das Trichlormethan wird mit HF über einen Antimonchloridfluorid-Homogen-Katalysator zum R22 umgesetzt:



Das R22 wird bei 800 °C im Rohrreaktor zum TFE pyrolysiert



### 9.3.1.2 Elektrochemische Fluorierungsroute

Ethan wird mit Flusssäure zu Perfluorethan umgesetzt



Der gewonnene Wasserstoff kann zur Erzeugung von Wärme oder für Hydrierprozesse verwendet werden:



Die Plasmakonvertierung würde formell folgendermaßen ablaufen:



Der nötige Wasserstoff würde wahrscheinlich direkt an der Plasmakonvertierungsanlage erzeugt werden müssen, was über eine Dampfreformierung von Methan mit integrierter Wassergasshift-Stufe möglich ist:



### 9.3.2 Bilanzierung

Die Energiewerte und Massenströme der Prozesseinheiten wurden hauptsächlich der Probas-Datenbank entnommen [46]. Für die R22-Pyrolyse wurden Daten der Dyneon GmbH verwendet. Die Daten der Plasma-Konvertierung entstammen der vorliegenden Arbeit. Tabelle 8 zeigt die notwendigen Energien und Massenströme eines jeweiligen Eduktes bezogen auf 1 Kg des Prozess-Produktes.



**Tabelle 5: Energiewerte und Massenströme der bilanzierten Teilprozesse bezogen auf 1 Kg des jeweiligen Produktes**

	Prozesswärme	Elektrizität	Wasser	Methan	Schwefelsäure	Flussspat	Natriumchlorid	Chlorgas	Trichlormethan	Flusssäure	Dichlormethan	Ethan	Perfluorethan	Wasserstoff	Quelle
	MJ/kg	MJ/kg	kg/kg	kg/kg	kg/kg	kg/kg	kg/kg	kg/kg	kg/kg	kg/kg	kg/kg	kg/kg	kg/kg	kg/kg	
HF-Erzeugung	2,5				2,5	2,0									[46]
Chloralkalielektrolyse	-1,4	6,1	51,8				1,7								[46]
Methan-Chlorierung	2,6	0,7		0,2				2,2							[46]
R22-Herstellung	2,7	0,4							1,4	0,4					[46]
R22-Pyrolyse	2,3	0,3									1,7				
HF-Erzeugung	2,5				2,5	2,0									[46]
Elektrochemische Fluorierung	-7,2	11,6								0,9		0,2			[59]
Dampfreformierung	40	1,7	38,5	0,3											[46]
Plasmakonvertierung	4,2	1,5											1,4	0,01	

Zur Überprüfung der Prozessdaten und besseren Berechnung/Bilanzierung wurden die Massenströme in die entsprechenden Stoffmengenströme umgerechnet, was in Tabelle 9 zusammenfassend dargestellt ist. Es wurden weiterhin die Reaktionsenthalpien hinzugefügt. Sie bieten ebenfalls eine gute Möglichkeit die Wärmemengen und elektrischen Energien zu überprüfen.

**Tabelle 6: Energiewerte und Stoffmengenströme der bilanzierten Teilprozesse bezogen auf 1 mol des jeweiligen Produktes**

	Prozesswärme	Elektrizität	Reaktionsenthalpie	Selektivität	Wasser	Methan	Schwefelsäure	Flussspat	Natriumchlorid	Chlorgas	Trichlormethan	Flusssäure	Dichlormethan	Ethan	Perfluorethan	Wasserstoff	Reaktion
	KJ/mol	KJ/mol	KJ/mol	mol/mol	mol/mol	mol/mol	mol/mol	mol/mol	mol/mol	mol/mol	mol/mol	mol/mol	mol/mol	mol/mol	mol/mol	mol/mol	
HF-Erzeugung	50		-9	1,00			0,5	0,5				-1					9.1
Chloralkalielektrolyse	-101	432	229	1,00	204				2,1	-1							9.3
Methan-Chlorierung	306	48	-305	0,33		1,6				3,7	-1						9.2
R22-Herstellung	233	32	168	0,80							1	2,3	-1				9.4
R22-Pyrolyse	235	25	120	0,97									2				9.5
HF-Erzeugung	50		-9	1,00			0,5	0,5				-1					9.1
Elektrochemische Fluorierung	-1440	1161	378	0,50								6		1	-1		9.7
Dampf-reformierung	80	3	53	0,95	0,5	0,3										-1	9.9
Plasmakonvertierung	422	155	139	0,80											1	1	9.8

Die Prozessdaten von ProBas können als ausreichend genau angesehen werden, was der Vergleich der Stoffmengenströme mit den stöchiometrischen Faktoren der Reaktion 9.1 bis 9.9 zeigt. Die Methan-Chlorierung sollte eventuell auch nochmals einer genauen Prüfung unterzogen werden. So gibt *Ullmans's Enzyklopädie der Technischen Chemie* [61] eine Selektivität von 30% bei der Herstellung von Trichlormethan an, aus dem Methanverbrauch der ProBas-Daten ergibt sich eine Selektivität von 65% ( $1,6 \cdot 0,65 = 1$ ) was unter Berücksichtigung der Stöchiometrie von Reaktion 9.3 zu einer notwendigen Chlorgas-Stoffmenge von 4,6 anstatt 3,7 führt.

Die ermittelten Wärmemengen und elektrischen Energien scheinen hingegen plausibel, was anhand der Reaktionsenthalpien ersichtlich ist. So ist die Summe aus beiden Energien ungefähr 50 bis 100 KJ/mol größer als die notwendige Reaktionsenthalpie, was eine realistische Größenordnung für Wärmeverluste bei den jeweiligen Enthalpie-Strömen (Aufheizen der Stoffströme; Wärmerückgewinnung) der jeweiligen Prozesse darstellt.

Die notwendigen Energien der elektrochemischen Fluorierung wurden der ecoInvent-Datenbank bzw. der Arbeit von *Baier et al.* [59] entnommen. Hier ist allerdings unklar, ob bei deren Bilanzierung die aufwendige destillative Produktauftrennung mitberücksichtigt wurde. Gleiches gilt für die Methan-Chlorierung, bei der die unterschiedlichen Chlormethane über eine komplexe Rektifikation aufgetrennt werden müssen. Weder aus den Daten der ecoInvent- (ECF) noch ProBas-Datenbank (Methan-Chlorierung) gehen diese Informationen hervor. Aufgrund der Ergebnisse im Plasmalaborprozess kann aber zumindest auf die destillative Trennung der ECF-Produkte verzichtet werden, da im Plasma auch teilfluorierte Kohlenwasserstoffe im Plasmaverfahren umgesetzt werden können.

Die spezifischen Energiemengen bezogen auf 1 mol TFE können wie folgt berechnet werden: Werden die nötigen Energie eines Prozessschrittes mal dem Produkt jeweiligen Stoffmenge der nächsten Prozessstufen multipliziert und diese dann wiederum aufsummiert, ergibt sich die integrale Energiemenge des Gesamtprozesses, jeweils thermisch und elektrisch (z.B. Chloralkali-Elektrolyse, elektrisch =  $2 \text{ mol}_{\text{R22}}/\text{mol}_{\text{TFE}} \cdot 1 \text{ mol}_{\text{CHCl}_3}/\text{mol}_{\text{R22}} \cdot 3,7 \text{ mol}_{\text{Cl}_2}/\text{mol}_{\text{CHCl}_3} \cdot 432 \text{ KJ}/\text{mol}_{\text{Cl}_2} = 3191 \text{ KJ}/\text{mol}_{\text{TFE}}$ ). Die Prozesskette ist aus Abbildung 73 und Abbildung 74 zu entnehmen.

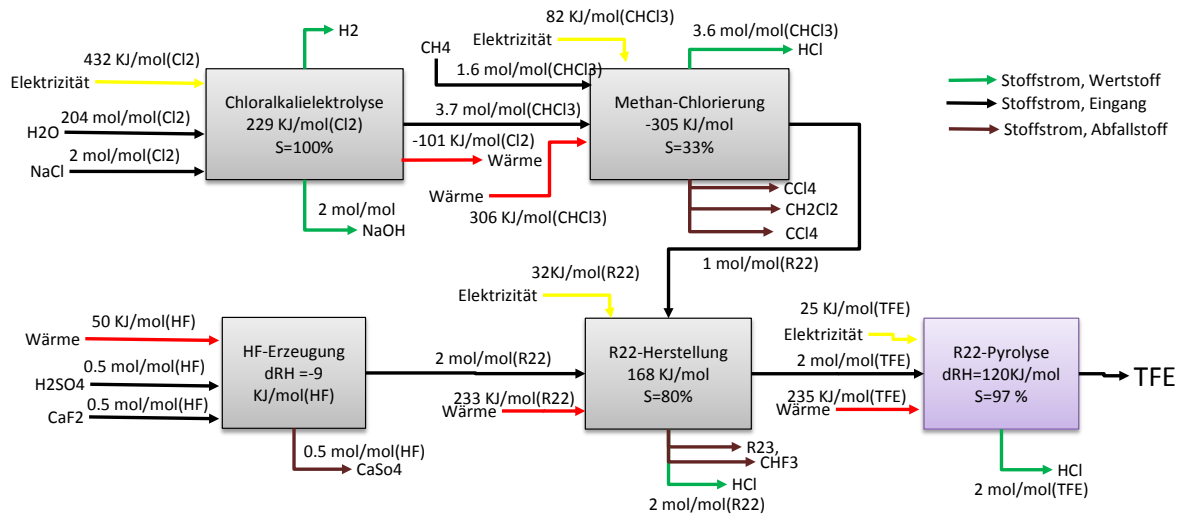


Abbildung 40: Prozessfließbild der klassischen R22-Route mit Stoffmengenströmen und Energiemengen nach Tabelle 9

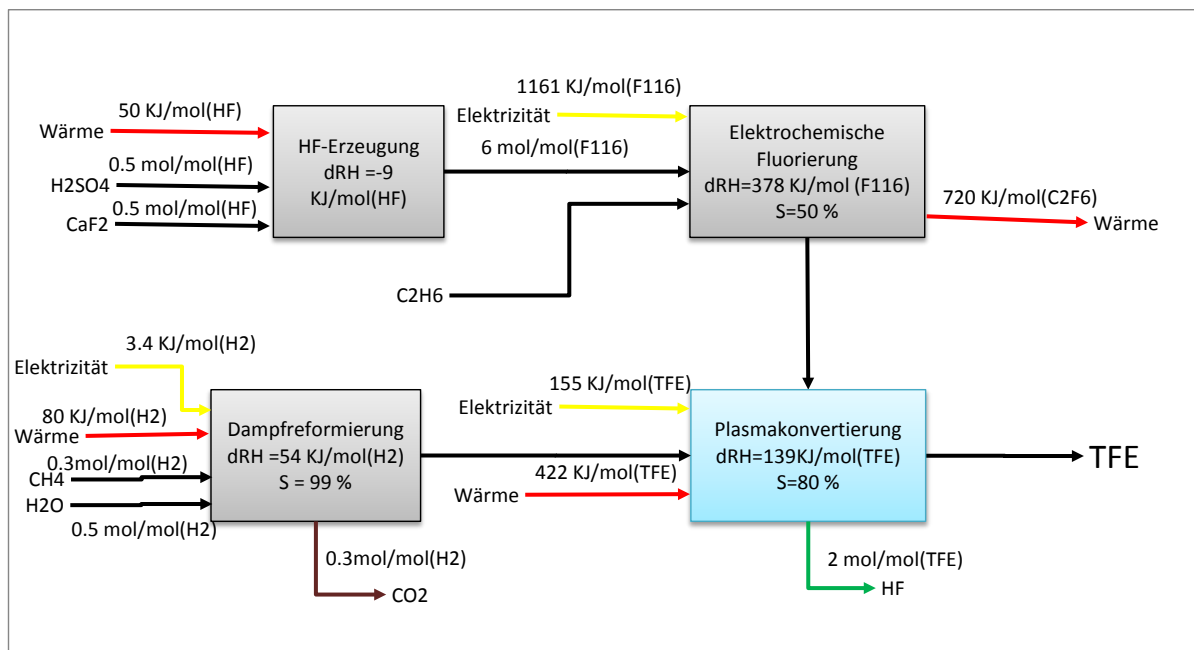


Abbildung 41: Prozessfließbild der alternativen Plasma-Route mit Stoffmengenströmen und Energiemengen nach Tabelle 9

Werden die Prozessenergien, thermisch als auch elektrisch für beide Verfahren berechnet, so können diese vergleichend gegenübergestellt werden (Abbildung 75). Dabei zeigt Abbildung 75 a) die notwendige stoffmengenspezifische Energie der R22-Route und Abbildung 75 b) die Plasmakontvertierung für jeweils 1 mol Tetrafluorethylen. Für die R22-Route überwiegt die Energie, die für die Erzeugung des Chlorgases aufgewendet werden

muss mit über 3 MJ/mol deutlich gegenüber den Beiträgen der elektrischen Energie der anderen Prozessschritte. Die freiwerdende Prozesswärme bei der Chlorgas-Erzeugung beträgt hingegen lediglich ca. 0,7 MJ/mol.

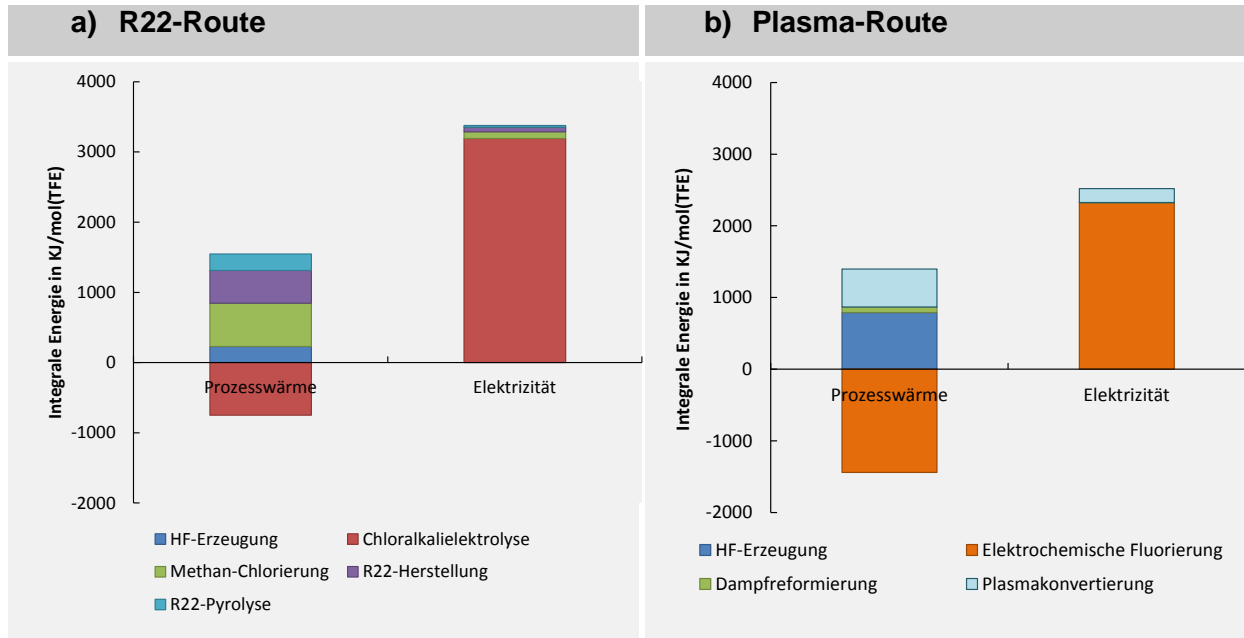


Abbildung 42: Energetischer Vergleich der beiden Verfahren; Thermische und elektrische Anteile getrennt nach den jeweilig beteiligten Prozessstufen

Im Vergleich zur Chloralkalielektrolyse benötigt die elektrochemische Fluorierung auch eine hohe Menge an elektrischer Energie (2,3 MJ/mol), aber durch den entstehenden Wasserstoff kann bis zu 1,4 MJ/mol Prozesswärme gewonnen werden. Der erzeugte Wasserstoff ist im Gegensatz zum HCl, das bei allen Prozessstufen der R22-Route anfällt, einfach abtrennbar, weist kaum Verunreinigungen auf und kann damit sehr einfach weiterverwendet werden. Die weiteren Prozesse der R22-Route benötigen mit einem Energiebedarf von jeweils rund 0,5 MJ/mol nur moderate Wärmemengen. Auf Seiten der Plasmakonvertierung kann der Anteil der Wasserstoffherzeugung über die Dampfreformierung fast vernachlässigt werden. Allerdings bedingen diese Anlagen ein hohes Maß an Investitionskosten. In Summe (thermisch + elektrisch) ergibt sich für das R22-Verfahren eine spezifische Energiemenge von ca. 4,2 MJ pro mol TFE, und für das Plasma-Verfahren ca. 2,5 MJ pro mol TFE, was in Abbildung 76 nochmal gegenübergestellt ist. Durch die freiwerdende Prozesswärme bei der Wasserstoffverbrennung könnten die folgenden Prozesseinheiten autotherm betrieben werden, sofern sie im selben Werk installiert werden würden. In diesem Fall könnte die Wasserstoff-Erzeugung über die Dampfreformierung entfallen.

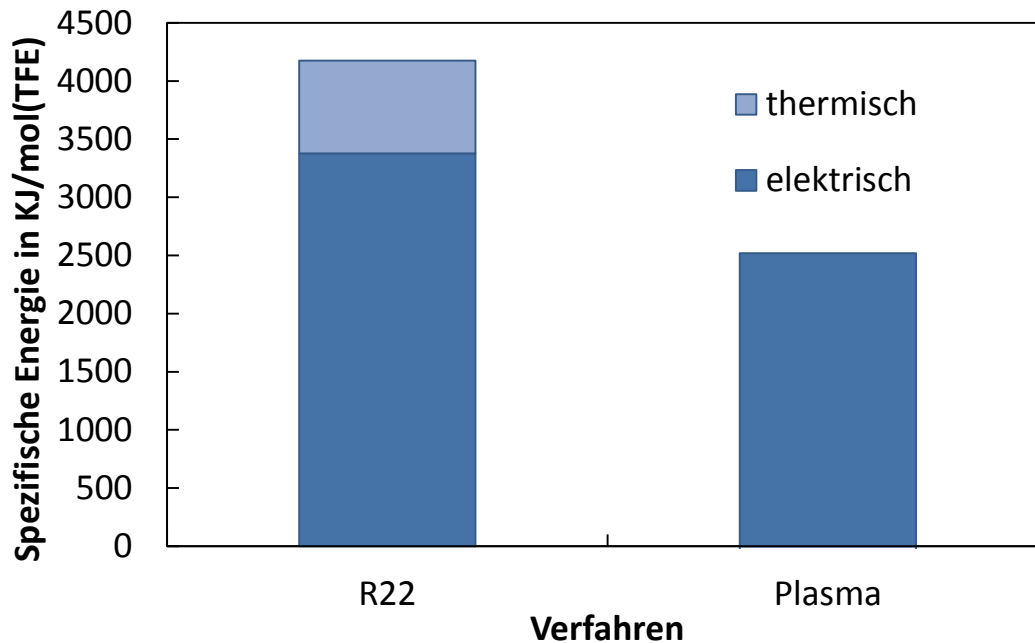


Abbildung 43: Abschließender energetischer Vergleich der beiden Verfahren

#### 9.4 Bewertung

Es konnte gezeigt werden, dass bei Bilanzierung der wesentlichen Teilprozesse der beiden Verfahren zur Herstellung von Tetrafluorethylen, das neuartige Plasmaverfahren deutlich besser abschneidet. So hat das neu, auf der Plasmaroute basierende Verfahren das Potential, mindestens 30 % Energie im Vergleich zur R22-Route einzusparen. Dies liegt insbesondere an der hohen Energiemenge der Chlorierungsrouten und die für die Erzeugung des Chlorgases benötigte elektrische Energie. Bei der elektrochemischen Fluorierung wird zwar auch ein hohes Maß an elektrischer Energie benötigt. Im Vergleich hierzu kann der entstehende Wasserstoff, der bei der elektrochemischen Fluorierung erzeugt wird, aber problemlos weiterverwendet oder in Energie umgewandelt werden, was mit der anfallenden HCl im R22-Verfahren nicht so ohne weiteres möglich ist. Des Weiteren ist der Energie-Inhalt von H<sub>2</sub> deutlich höher als der von HCl. Allgemein werden bei der R22-Route *fünf* Prozessschritte und bei der Plasma-Route lediglich *vier* Prozessschritte benötigt von denen der Dampfreformer-Schritt eingespart werden kann, sofern alle Prozessschritte in einem Werk integriert werden sollten. Hier wird der Vorteil des neuen Verfahrens sogar ohne energetische Berechnung sofort ersichtlich.

Es konnten bei der Bewertung der beiden Verfahren lediglich die für die Umwandlung nötigen Energien und eingehenden Stoffströme berücksichtigt werden, die allerdings über die thermodynamische Rechnungen (Reaktionsenthalpie) gegengeprüft wurden und als solide angesehen werden können. Die Datenbasis bildet die ProBas-Datenbank des Öko-

Institutes. Allerdings wurden bei der Erstellung der Studie einige Ungereimtheiten und Fehler in der Datenbank entdeckt.

Des Weiteren sind folgende Punkte nicht berücksichtigt worden, die jedoch noch ein Einfluss auf die tatsächliche Energiebilanz haben:

- **Berücksichtigung Neben- und Koppelprodukte**

Bislang konnten keine Neben- und Koppelprodukte berücksichtigt werden, was für die Bewertung der R22-Route positiv ausfällt, da hier eine große Anzahl solcher Produkte gehandhabt werden muss. So ist z.B. die bei der R22-Route anfallende Salzsäure mit Fluorwasserstoff verunreinigt, was die Entsorgung schwierig macht. In der Energiebilanz sollte deshalb auch die Entsorgung für solche Stoffe berücksichtigt werden, die eigentlich Wertstoffe darstellen, aufgrund ihrer Verunreinigung jedoch nicht als solche zu bewerten sind. Nach einer ersten groben Einschätzung sollte sich die R22-Route bei einer Mit-Bilanzierung der Neben- und Koppelprodukte energetisch deutlich verschlechtern, was ein hohes Potential für das neue Verfahren bietet, da dort nur wenige Koppel- und Nebenprodukte generiert werden. In der Hauptsache, weil es sich nur um 4 Prozessstufen handelt, bei der keine Chlormittlerchemie notwendig ist.

- **Betriebserfahrung mit der R22-Route**

Ein weiterer Punkt ist, dass die Produktion von TFE über die R22-Route sehr stabil und fast störungsfrei in Rohrreaktoren durchgeführt wird. Die Chemie wird seit den 1950er Jahren angewendet und ist daher bekannt incl. nicht erwünschter Reaktionen oder Nebenprodukten, welche abgetrennt werden können. Die Etablierung eines neuen Prozesses, wie die Plasmakonvertierung, wird sich als sehr schwierig darstellen, da im industriellen Maßstab bereits ein Prozess existiert, der sicher und stabil abläuft. Die Verwirklichung des neuen Prozesses stellt eine wirtschaftliche Unsicherheit dar, da diese Technologie auch in anderen Chemiebereichen großtechnisch noch nicht realisiert wurde und somit hohe Scale-Up Risiken existieren.

### **Up-Scaling-Problematik**

Das Up-Scaling des Laborplasmaprozesses gestaltet sich als ziemlich komplex, da das Verhalten des Plasmas bei einer Maßstabsvergrößerung nicht bekannt ist. Zwar gibt es Untersuchungen zum Scale-Up von Mikrowellenanlagen [48], aber um eine gute Vergleichbarkeit zu gewährleisten, müsste der beschriebene Prozess zunächst im Technikumsmaßstab im Dauerbetrieb betrieben und untersucht werden.

Da der Aufbau des Laborprozesses komplex und der Prozess auch relativ anfällig/empfindlich gegenüber äußeren Störeinflüssen ist, wird sich die Verwirklichung als Industrieprozess / Technikumsanlage als komplex darstellen. Ein Versuch die nötigen Up-Scaling Kenndaten abzuleiten wird in Kapitel 10 beschrieben. Beim Up-Scalen müssen nicht nur die verwendeten Stoffströme angepasst werden, sondern es muss auch berücksichtigt werden, welche Apparaturen benötigt werden und ob diese überhaupt großtechnisch verfügbar sind.

Aus diesem Grund sollte die plasmagestützte Synthese von Tetrafluorethylen im Technikums- bzw. Pilotmaßstab (Durchsatz 100 kg TFE pro Stunde) erfolgen, um die notwendigen ScaleUp-Parameter und Verhalten im Dauerbetrieb zu ermitteln.

## 10 Literaturverzeichnis

- [1] BROYER, Ephraim ; BEKKER, Alex Y. ; RITTER, Arthur B.: *Kinetics of the pyrolysis of chlorodifluoromethane*. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 27 (1988), Nr. 1, S. 208–211
- [2] CHINOY, Percy B. ; SUNAVALA, Pharokh D.: *Thermodynamics and kinetics for the manufacture of tetrafluoroethylene by the pyrolysis of chlorodifluoromethane*. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 26 (1987), Nr. 7, S. 1340–1344
- [3] HAUPTSCHHEIN, Murray ; FAINBERG, Arnold H.: *PRODUCTION OF FLUOREVATED COMPOUNDS*. Pennsalt Chemicals Corporation Philadelphia, US. 21.11.1961. US. Veröffentlichungsnr. 3009966. IPC CI 260 653.5
- [4] DOWNING, Frederick B.: *Pyrolysis of chloro-fluoro alkanes*, US. Veröffentlichungsnr. 2,551,573
- [5] KIM, Hyung-Chun ; KIM, Hee Young ; WOO, Seong Ihl: *Fast Pyrolysis of Chlorodifluoromethane in a Microwave-Heated Fluidized Bed*. In: *JOURNAL OF CHEMICAL ENGINEERING OF JAPAN* 32 (1999), Nr. 2, S. 171–176
- [6] FARLOW, Mark W.: *PROCESS FOR THE PRODUCTION OF Fluorolefins*. Veröffentlichungsnr. 2902521
- [7] FARLOW, Mark W.: *Process for producing tetrafluoroethylene from perfluorocarbon having at least three carbon atoms*, US. Veröffentlichungsnr. 2709182
- [8] JACKSON, Tress Lake von: *PREPARATION OF TETRAFLUOROETHYLENE*. The Dow Chemical Company, US. Veröffentlichungsnr. 3133871. IPC 250,745 8
- [9] FARLOW, Mark W.: *PROCESS OF PREPARING TETRAFLUOROETHYLENE*. E. I. Du Pont de Nemours and Company, US. 24.05.1955. US. Veröffentlichungsnr. 2709192. IPC 570/155; 204/169; 422/186.22; 570/159
- [10] BJORNSON, Geir: *PLASMA JET CONVERSION OF FLUOROFORM*, US. 07.10.1969. US. Veröffentlichungsnr. 3471546. IPC 558/308; 558/461; 570/159; 570/171
- [11] LAGOW, Richard J. ; BADDOUR, Raymond F. ; LAM, David K.: *FLUORINE PLASMA SYNTHESIS FOR CARBON*. Massachusetts Institute of Technology. Anmeldenr. 403362, US. 09.09.1975. US. Veröffentlichungsnr. 3904501
- [12] CRESSWELL, David L. ; SIMS, Eric W.: *Production of tetrafluoroethylene and hexafluoropropylene*. Imperial Chemical Industries plc. Anmeldenr. 171649. 18.07.1989. US. Veröffentlichungsnr. 4849554. IPC 570/159; 422/200; 422/239
- [13] VOIGT, Hartmut ; FREUDENREICH, Reinhold: *Process for the production of pure tetrafluoroethylene*. Hoechst AG. Anmeldenr. 238546, US. 06.02.1990. US. Veröffentlichungsnr. 4898645. IPC 203/67; 203/73; 570/136; 570/153; 570/178
- [14] MALONE, Brian S.: *Production of tetrafluoroethylene*. E. I. Du Pont de Nemours and Company, US. 27.11.1990. US. Veröffentlichungsnr. 4973773. IPC 570/155; 570/153; 570/159
- [15] SWANEPOEL, Jacobus ; LOMBAARD, Ruan: *Production of fluorocarbon compounds*. Atomic Energy Corporation of S. Africa Limited. Anmeldenr. 323,073, US. 18.03.1997. US. Veröffentlichungsnr. 5611896. IPC 204/169; 422/186.23; 422/186.25; 422/906
- [16] KLIMA, Milos: *THE METHOD OF MAKING A PHYSICALLY AND CHEMICALLY ACTIVE ENVIRONMENT BY MEANS OF A PLASMA JET AND THE RELATED PLASMA*



JET. MASARYKOVA UNIVERZITA, US. 18/11/1999. US. Veröffentlichungsnr.  
WO/1999/059385. IPC H05H 1/30

- [17] MANZER, Leo E. ; LUNDGREN, Cynthia A.: *Process for the manufacture of fluoroolefins*. E. I. du Pont de Nemours and Company. Anmeldenr. 09/979,784, US. 23.09.2003. US. Veröffentlichungsnr. 6624337. IPC 570/153
- [18] FORET, Todd L.: *Plasma whirl reactor apparatus and methods of use*. Foret Plasma Labs, LLC. Anmeldenr. 196,466, US. 24.11.2009. US. Veröffentlichungsnr. 7622693
- [19] BAUER, Gerald L. ; WEIGELT, Jeffrey D. ; HINTZER, Klaus ; LOEHR, Gernot ; SCHWERTFEGER, Werner ; PONELIS, Arthur A.: *Process for manufacturing fluoroolefins*. 3M Innovative Properties Company. Anmeldenr. 320796, US. 19.07.2005. 2005. Veröffentlichungsnr. 6919015. IPC 205/460; 205/461
- [20] CARDOSO, R. P. ; BELMONTE, T. ; NOËL, C. ; KOSIOR, F. ; HENRION, G.: *Filamentation in argon microwave plasma at atmospheric pressure*. In: *Journal of Applied Physics* 105 (2009), Nr. 9, S. 93306
- [21] KIM, Hyung-Chun: *Ultrapyrolysis of chlorodifluoromethane*. Daejoen, Korea Advanced Institute of Science and Technology, Department of Chemical Engineering. Dissertation. 1999. URL [http://library.kaist.ac.kr/thesis01/1999/1999D000925102\\_S1Ver2.pdf](http://library.kaist.ac.kr/thesis01/1999/1999D000925102_S1Ver2.pdf)
- [22] OMORI, N. ; MATSUO, H. ; WATANABE, S. ; PUSCHMANN, M.: *Influence of carbon monoxide gas on silicon dioxide dry etching : Proceedings of the 15th European Conference on Surface Science*. In: *Surface Science* 352–354 (1996), Nr. 0, S. 988–992. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/003960289501313X>
- [23] SABLIER, Michel ; IWASE, Keiichiro ; SATO, Gen ; FUJII, Toshihiro: *Generation and observation of CHF<sub>2</sub>, CF<sub>2</sub>, and CF<sub>3</sub> in a CF<sub>4</sub>/He microwave discharge system: A mass spectrometric method*. In: *Chemical Physics Letters* 409 (2005), 4–6, S. 342–348. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009261405007219>
- [24] KNIZIKEVIČIUS, R.: *Real dimensional simulation of silicon etching in CF<sub>4</sub> + O<sub>2</sub> plasma*. In: *Applied Surface Science* 201 (2002), 1–4, S. 96–108. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433202005585>
- [25] HONG, Yong C. ; KIM, Hyoung S. ; UHM, Han S.: *Reduction of perfluorocompound emissions by microwave plasma-torch : Proceedings of the Joint International Plasma Symposium of the 6th APCPST, the 15th SPSM and the 11th Kapra Symposia*. In: *Thin Solid Films* 435 (2003), 1–2, S. 329–334. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040609003003638>
- [26] RICE, Jane K. ; WYATT, Jeffrey R. ; PASTERNAK, Louise: *Selective catalytic activity toward hydrofluorocarbon refrigerants in mixed oxides of manganese and copper*. In: *Applied Catalysis B: Environmental* 24 (2000), Nr. 2, S. 107–120. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926337399000983>
- [27] SCHMEISSER, M. ; SARTORI, P.: *Die Elektrochemische Fluorierung*. In: *Chemie-Ing-Techn.* 36 (1964), Nr. 1, S. 9–14
- [28] CHOWDHURY, P. K. ; RAO, K. V. S. Rama ; MITTAL, J. P.: *Infrared laser induced multiphoton dissociation of decafluorocyclopentane in a concerted pathway: time-resolved evidence of difluorocarbene formation*. In: *The Journal of Physical Chemistry* 92 (1988), Nr. 1, S. 102–106
- [29] VAN DER WALT, Izak J. ; NEOMAGUS, Hein W.J.P ; NEL, Johann T. ; BRUINSMA, O.S.L ; CROUSE, Philippus L.: *A kinetic expression for the pyrolytic decomposition of polytetrafluoroethylene*. In: *Journal of Fluorine Chemistry* 129 (2008), Nr. 4, S. 314-318.

URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TGD-4RM7N59-1/1/4ce2ed8d3aa31df6328ab435cbe30861>

- [30] YU, Hai ; KENNEDY, Eric M. ; ONG, Wei-Hang ; MACKIE, John C. ; HAN, Wenfeng ; DŁUGOGORSKI, Bogdan Z.: *Experimental and Kinetic Studies of Gas-phase Pyrolysis of n-C4F10 : Industrial & Engineering Chemistry Research*. In: *Ind. Eng. Chem. Res* 47 (2008), Nr. 8, S. 2579–2584
- [31] LEVENSPIEL, Octave: *The chemical reactor omnibook*. 3. Aufl. Corvallis, Or : Distributed by OSU Book Stores, 2002
- [32] BAARS-HIBBE, L. ; SICHLER, P. ; SCHRADER, C. ; GEßNER, C. ; GERICKE, K.-H ; BÜTTGENBACH, S.: *Micro-structured electrode arrays: atmospheric pressure plasma processes and applications*. In: *Surface and Coatings Technology* 174-175 (2003), S. 519–523
- [33] NARENGERILE ; SAITO, Hironori ; WATANABE, Takayuki: *Decomposition of tetrafluoromethane by water plasma generated under atmospheric pressure*. In: *Thin Solid Films* 518 (2009), Nr. 3, S. 929–935
- [34] LUTHER, K. ; TROE, J.: *Chlorfreie Synthese von Tetrafluorethylen (C2F4) und Hexafluorpropen (HFP)*. Göttingen, 2009
- [35] SCHMIDT, A.; GERDES, Thorsten (Mitarb.); WILLERT-PORADA, M. (Mitarb.); ASCHAUER, S. (Mitarb.) : *Rückgewinnung fluorierter Monomere aus Reststoffen*. Oldenburg, 2010
- [36] HARTMANN, I. ; EINICKE, W.-D: *Mikrowellenunterstützte katalytische Nachverbrennung von n-Hexan an Hopcalit*. In: *Chemie Ingenieur Technik* 79 (2007), Nr. 8, S. 1205–1211
- [37] Homepage der Firma SAIREM
- [38] GRIZZEL, R. and Mevec G.: *FIBROUS INSULATION MATERIALS FOR MICROWAVE APPLICATIONS*. In: *Ceramic Industry* 146 (1996), Nr. 4, S. 72–79
- [39] KABOUZI, Y. ; CALZADA, M. D. ; MOISAN, M. ; TRAN, K. C. ; TRASSY, C.: *Radial contraction of microwave-sustained plasma columns at atmospheric pressure*. In: *Journal of Applied Physics* 91 (2002), Nr. 3, S. 1008
- [40] GUERICKE, K.H: *Elektrisch steuerbare Mikroreaktoren zur Abgasentsorgung*. 2002
- [41] GUERICKE, K.H: *Mikroreaktordesign: Konzeption und Realisation des Reaktormoduls – Analyse der chemischen Abbauprozesse : Elektrisch steuerbare Mikroreaktoren zur Abgasentsorgung fluorhaltiger Substanzen*. Braunschweig, 2003
- [42] FRIDMAN, Alexander .A: *Plasma chemistry* : Cambridge University Press, 2008
- [43] MUSICK, James K. ; WILLIAMS, Frederick W.: *Catalytic Decomposition of Halogenated Hydrocarbons over Hopcalite Catalyst*. In: *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development* 13 (1974), Nr. 3, S. 175–179
- [44] DANIEL L. FLAMM: *Mechanisms of radical production in radiofrequency discharges of CF3Cl, CF3Br, and certain other plasma etchants: Spectrum of a transient species*. In: *Journal of Applied Physics* 51 (1980), Nr. 11, S. 5688–5692
- [45] D'AGOSTINO, R. ; CRAMAROSSA, F. ; BENEDICTIS, S.: *Diagnostics and decomposition mechanism in radio-frequency discharges of fluorocarbons utilized for plasma etching or polymerization*. In: *Plasma Chemistry and Plasma Processing* 2 (1982), Nr. 3, S. 213–231
- [46] UMWELTBUNDESAMT: <http://www.probas.umweltbundesamt.de/>
- [47] FRISCHKNECHT, Rolf ; JUNGBLUTH, Niels ; ALTHAUS, Hans-Jörg ; DOKA, Gabor ; DONES, Roberto ; HECK, Thomas ; HELLWEG, Stefanie ; HISCHIER, Roland ; NEMECEK, Thomas ;

- REBITZER, Gerald ; SPIELMANN, Michael: *Theecoinvent Database: Overview and Methodological Framework (7 pp)*. In: *The International Journal of Life Cycle Assessment* 10 (2005), Nr. 1, S. 3–9. URL <http://dx.doi.org/10.1065/lca2004.10.181.1>
- [48] KOPECKI, J. ; KIESLER, D. ; LEINS, M. ; SCHULZ, A. ; WALKER, M. ; KAISER, M. ; MUEGGE, H. ; STROTH, U.: *Investigations of a high volume atmospheric plasma torch at 915 MHz : PSE 2010 Special Issue Proceedings of the 12th International Conference on Plasma Surface Engineering*. In: *Surface and Coatings Technology* 205, Supplement 2 (2011), Nr. 0, S. 342–346. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0257897211003768>
- [49] GLATZ-REICHENBACH, Joachim: *Verfahrenstechnische Grundlagen von Hochleistungs-Hybridplasmaverfahren zur Erzeugung von siliziumbasierten solaraktiven Schichten und Schichtsystemen (PlasSol)*. Konstanz, 2011
- [50] ECKSTEIN, Oliver: *75 KW Mikrowellenplasmatorch*. Telefonat. 20.11.2012. ASCHAUER, S. (Adressat)
- [51] KIESLER, Dennis ; LEINS, Martina ; WALKER, Matthias ; SCHULZ, Andreas ; STROTH, Ulrich: *Untersuchungen zur Skalierbarkeit eines Mikrowellenplasmabrenners bei Atmosphärendruck von 2.45 GHz auf 915 MHz* (Frühjahrstagung Sektion Plasmaphysik Darmstadt). Darmstadt, 10. - 14.03.2008
- [52] KOPECKI, Jochen ; KIESLER, Dennis ; LEINS, Martina ; WALKER, Matthias ; SCHULZ, Andreas ; STROTH, Ulrich Muegge Horst: *Untersuchung einer großvolumigen Mikrowellenplasmaquelle bei 915 MHz* (14. Fachtagung Plasmatechnologie - PT14). Wuppertal, 2. - 4.3.2009
- [53] ERREDE, L. A.: *The Application of Simple Equations for Calculating Bond Dissociation Energies to Thermal Degradation of Fluorocarbons*. In: *The Journal of Organic Chemistry* 27 (1962), Nr. 10, S. 3425–3430
- [54] SMITH, William Hayden: *Transition Probabilities for the Swan and Mulliken C<sub>2</sub> Bands*. In: *The Astrophysical Journal* 156 (1969), S. 791
- [55] CASTAÑOS MARTINEZ, E. ; KABOUZI, Y. ; MAKASHEVA, K. ; MOISAN, M.: *Modeling of microwave-sustained plasmas at atmospheric pressure with application to discharge contraction*. In: *Physical Review E* 70 (2004), Nr. 6
- [56] Wikipedia, Life Cycle Assessment, abgerufen am 16.05.2013 um 11:40; [http://de.wikipedia.org/wiki/Life\\_Cycle\\_Assessment](http://de.wikipedia.org/wiki/Life_Cycle_Assessment)
- [57] Bauer, I; Weible, S: Background Report for the LCA ETFE Construction Element 2011 Leinfelden, PE International
- [58] María D. Bovea, Ramón Cabello, Daría Querol; Comparative Life Cycle Assessment of Commonly Used Refrigerants in Commercial Refrigeration Systems; The International Journal of Life Cycle Assessment (2007) Volume 12, Issue 5, pp 299-307
- [59] Baier, T; Orlean, I; Röhrig, K: Energetische Bewertung der Tetrafluorethylen-Syntheseroute über R22 im Vergleich zur Synthese im Plasma, Teamprojektarbeit, Lehrstuhl Werkstoffverarbeitung, Universität Bayreuth 2013
- [60] Adisa Azapagic: Life cycle assessment and its application to process selection, design and optimisation, *Chemical Engineering Journal* 73 (1999) 1 – 21
- [61] Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Chlormethanes, DOI: 10.1002/14356007.a06\_233.pub3

## 11 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Schematische Darstellung der dreistufigen Syntheseroute zur Tetrafluorethylen- Erzeugung mit Kennzeichnung der Abfallstoffe .....	15
Abbildung 2: Synthese- und Reaktorkonzept zur chlorfreien TFE Synthese .....	29
Abbildung 3: Vergleich des thermodynamischen Gleichgewichtes in Abhängigkeit von der Temperatur bei 1 bar .....	30
Abbildung 4: Vergleich des thermodynamischen Gleichgewichtes mit äquimolaren Mengen bezüglich der CF <sub>2</sub> Bilanz .....	31
Abbildung 5: Thermodynamik der Reaktion 17 unter 12-fachem H <sub>2</sub> Überschuss .....	32
Abbildung 6: Mit HSC® berechnete Gibbs Energie einiger ausgewählter Reaktionen .....	32
Abbildung 7: Die drei möglichen Wege der Difluorcarben-Bildung aus CF <sub>4</sub> [33] .....	33

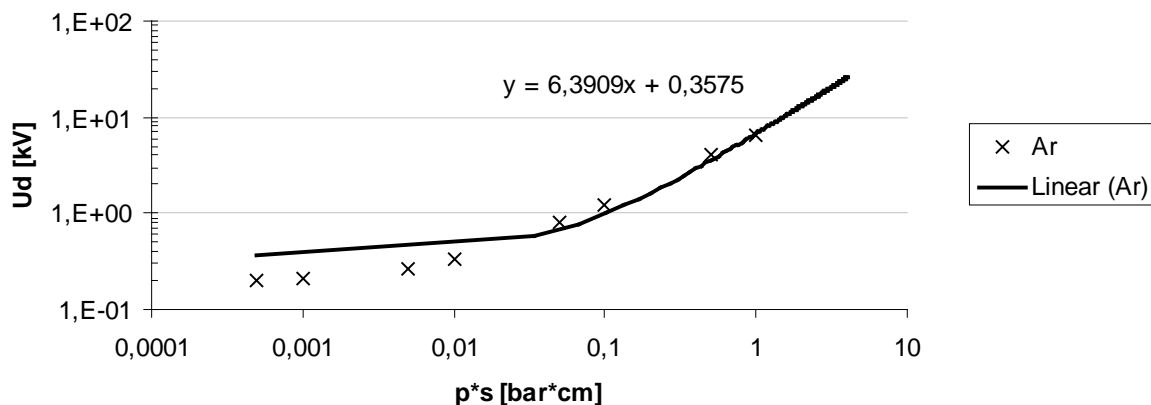


Abbildung 12: Paschenkurve für Argon .....	36
Abbildung 13: Plasmaausbreitung in einer 2 mm Kapillare bei unterschiedlichen Leistungen und Drücken .....	38
Abbildung 14: Schema der Abmessungen des Hohlleiters und eines Grundelementes des Mikroreaktors sowie der E-Feldstärke (rot) und der Ausrichtung der E-Feldlinien .....	38
Abbildung 15: Mögliche Anordnung und Dimensionierung der Strömungskanäle mit Kanallängenangaben in Vielfachen von h .....	39
Abbildung 16: Endgültiges Design des Mikroreaktors nach Vorschlag der Fa. Mikroglas: schwarz: Verweiler / Reaktor; Grün: R26 Hohlleitaraufnahme des Verweilers (Resonator) und rot die schematische Darstellung der E-Feldverteilung im Querschnitt. ....	40
Abbildung 17: Dimensionen der Normflansche für Rechteckhohlleiter. Für die 2,45 GHz wird der WR340 benutzt [37] .....	40
Abbildung 18: Mikroreaktor in temperierter Aufnahme in den Mikrowellenresonator .....	41
Abbildung 19: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus .....	42
Abbildung 20: Volumenspezifische Mikrowellenabsorption der Mikroglas-Proben .....	42
Abbildung 21: Normierter Temperaturanstieg bei Mikrowellenheizung als Funktion der Zeit .....	43

Abbildung 39: Vergleich der Eigenschaften verschiedener Plasmaarten und Reaktortypen.....	45
Abbildung 40: Zeichnung der inneren DBD Anordnung .....	46
Abbildung 41: HF-DBD-Reaktor mit gezündetem Plasma .....	47
Abbildung 42: Mikrogas-Reaktor als Glasscheibe ausgeführt mit Kontaktierungen .....	48
Abbildung 43: Versuchsaufbau zur Durchführung der DBD-Rohr in Rohr und der Mikrogas-Versuche (Mikrogasreaktor installiert) .....	48
Abbildung 44: Schema des Versuchsaufbaus der Mikrowellenaufheizversuche .....	51
Abbildung 45: IR-Spektren mit Wasserbanden bei 3800 und 1600 cm <sup>-1</sup> , Reduktion von Mangan- und Kupferoxid mit Wasserstoff, Vergrößerung 4000 – 1000 cm <sup>-1</sup> .....	52
Abbildung 46: Abhängigkeit der Ausgangstemperatur von der absorbierten Mikrowellenleistung für verschiedene Prozessgase sowie exemplarische Darstellung des Arrheniusdiagramms für die gezeigten Versuche .....	55
Abbildung 47: DBD-Reaktor mit Rohr-in-Rohr Design (a) und Mikroreaktor als Glasplatte (b) im Betrieb mit reinem Heliumgas .....	57
Abbildung 57: Umsatz und Ausbeutenverlauf der reinen Perfluorbutan-Pyrolyse in Abhängigkeit der Temperatur (Parameter nach Tabelle 5 Nummer 1; $k_1/k_2=1$ ).....	58
Abbildung 58: Umsatz und Ausbeutenverlauf der Perfluorbutan-Pyrolyse mit Wasserstoff als Co-Feedgas in Abhängigkeit der Temperatur (Parameter nach Tabelle 5 Nummer 2; $k_1/k_2=1/2$ ).....	59
Abbildung 59: Umsatz und Ausbeutenverlauf der reinen Perfluorethan-Pyrolyse in Abhängigkeit der Temperatur (Parameter nach Tabelle 5 Nummer 5; $k_2/k_4 = 18/1$ ).....	60
Abbildung 60: Paritätsplot für der Umsätze und Ausbeuten der Temperaturversuche gegen die nach Gl. (0.9) und (0.20) bis (0.23) berechneten Werte .....	61
Abbildung 61: Arrheniusplot für alle durchgeführten Experimente (Parameter nach Tabelle 5).....	62
Abbildung 62: Erhöhung des Umsatzes durch Verweilzeiterniedrigung für die C <sub>2</sub> F <sub>6</sub> -Pyrolyse mit H <sub>2</sub> und ohne H <sub>2</sub> -Zugabe .....	63
Abbildung 65: Variation des Wasserstoff-Stoffmengenanteils in der Eduktgasmischung (Parameter nach Tabelle 5 Nummer 5).....	64
Abbildung 66: Variation des CO-Stoffmengenanteils in der Eduktgasmischung (Parameter nach Tabelle 5 Nummer 3).....	65
Abbildung 67: Difluormethan Umsatz bei unterschiedlichen Temperaturen .....	66
Abbildung 68: Variation des CF <sub>2</sub> H <sub>2</sub> -Stoffmengenanteils in der Eduktgasmischung (Parameter nach Tabelle 5 Nummer 10).....	67
Abbildung 69: Temperaturabhängigkeit der Perfluorbutan-Pyrolyse ohne und mit 28% Difluormethan-Beimischung .....	67
Abbildung 70: Langzeitversuch zur Perfluorethan-Pyrolyse .....	68
Abbildung 71: Abhängigkeit der Abgastemperatur von der absorbierten Leistung und Temperaturabhängigkeit der C <sub>2</sub> F <sub>6</sub> -Umsätze .....	69
Abbildung 73: Prozessfließbild der klassischen R22-Route mit Stoffmengenströmen und Energiemengen nach Tabelle 9.....	80

---

Abbildung 74: Prozessfließbild der alternativen Plasma-Route mit Stoffmengenströmen und Energiemengen nach Tabelle 9.....	80
Abbildung 75: Energetischer Vergleich der beiden Verfahren; Thermische und elektrische Anteile getrennt nach den jeweilig beteiligten Prozessstufen .....	81
Abbildung 76: Abschließender energetischer Vergleich der beiden Verfahren .....	82
Abbildung 80: Typisches OES-Spektrum von perfluorierten Kohlenstoffgasen im Mikrowellenplasma (hier am Beispiel(C <sub>2</sub> F <sub>6</sub> ) Gasflüsse: C <sub>2</sub> F <sub>6</sub> : 35 ml/min, Ar: 15 l/min, MW-Leistung: 500 W (vorlaufend) .	93
Abbildung 81: Graphische Auftragung der aufgegebenen Konzentrationen gegen die gemessenen Intensitäten für die Kalibrierung des GCs.....	95



## A Analytik

### A.1 Optische Emissionsspektroskopie zur Bestimmung der Gastemperatur im Plasma

Eine der technisch einfachsten Messmethoden zur Charakterisierung von Plasmen ist die optische Emissionsspektroskopie. Hier wird der größtenteils sichtbare Bereich des aus dem Zentrum des Reaktorrohres emittierten Lichts aufgenommen und spektral zerlegt. Dafür wurde selbiges mit einem Glasfaserlichtleiter direkt auf den Eintrittsspalt eines AvaSpec 2048-2 von AVANTES geleitet. (symmetrischer Czerny-Turner-Monochromator, 600 Linien/mm, Fokus = 75 mm, Auflösung = 0,4 nm, Spaltbreite = 10  $\mu$ m, Blaze-Winkel = 250 nm, 2048 Pixel CCD Detektor).

Zur Abschätzung der Güte dieser Messungen und der verwendeten Methode wurde eine Temperaturbestimmung mit OH-Radikalen in reinem Argon durchgeführt. Diese Methode wurde gewählt, da sie im Bereich Plasmaspektroskopie zur Bestimmung von Gastemperaturen sehr gerne und oft angewendet wird. Verglichen wurden die auf diese Weise bestimmten Temperaturen mit denen bei Cardoso *et al.* [20], 54 beschriebenen, da der dort beschriebene Reaktor und Aufbau dem hier verwendeten stark ähnelt. So wird für eine MW-Leistung von 120 W eine Anzahl von drei Filamenten mit einer Temperatur von jeweils  $1500 \pm 70$  K, die dort die mit der Rotationsmethode bestimmt wurden. Für die Messungen bei den Syntheseversuchen erwies sich die OH-Methode jedoch als nicht durchführbar, da die Beimischung von Wasser zum Reaktivgas vermieden werden sollte um Nebenreaktionen auszuschließen. Deshalb wurden statt Rotationsübergänge Schwingungsübergänge beobachtet, und zwar von kohlenstoffhaltigen Spezies, da letztere sowieso im Plasma vorhanden waren. Diese Schwingungsmethode erbrachte unter annähernd gleichen Plasmabedingungen wie die Literatur-Werte von  $1400 \pm 80$  K [20] und sollte so für eine grobe Abschätzung der Gastemperaturen durchaus geeignet sein und wird im Folgenden näher beschrieben.

01: amp=451.25 it=40.00 av=10 s=0 c2f6 nd tornado 010009.roh: M- C2F6 ND Tornado 01 Ar 15 l. C2F6 35 ml 500 W 02

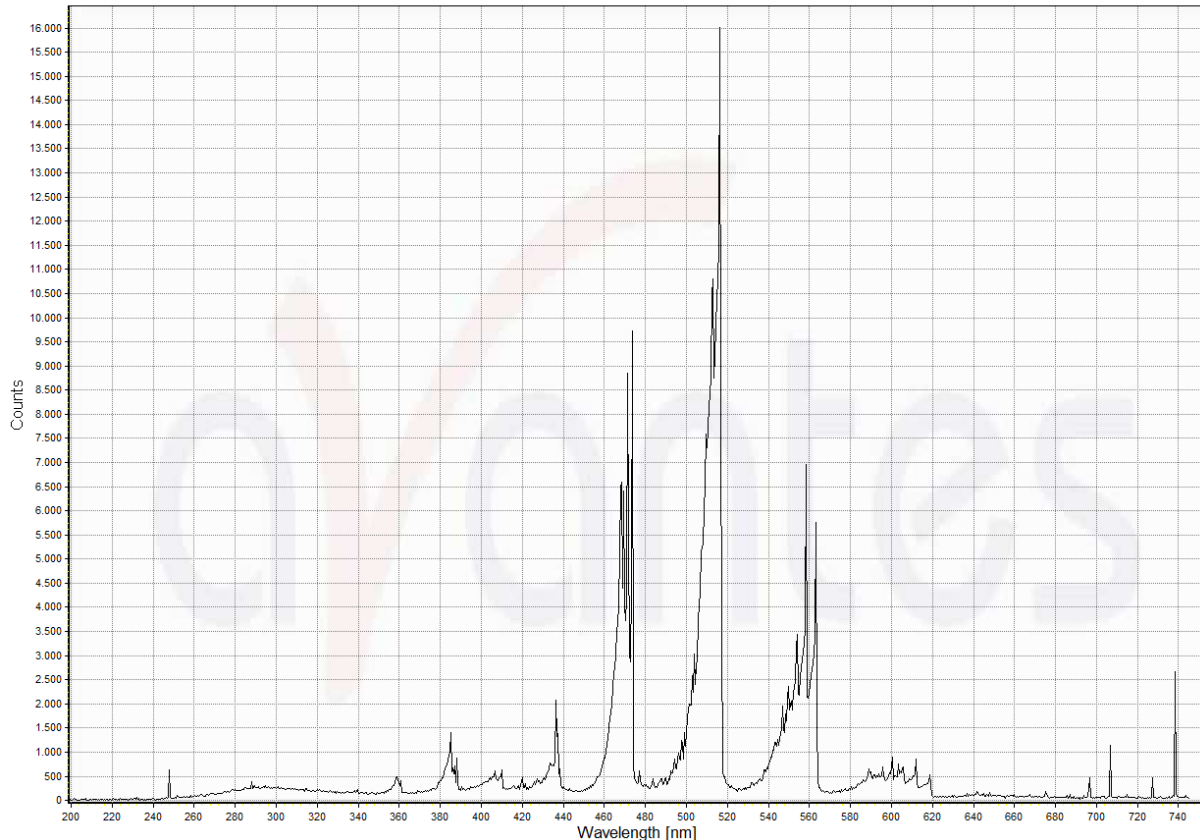


Abbildung 44: Typisches OES-Spektrum von perfluorierten Kohlenstoffgasen im Mikrowellenplasma (hier am Beispiel( $C_2F_6$ ) Gasflüsse:  $C_2F_6$ : 35 ml/min, Ar: 15 l/min, MW-Leistung: 500 W (vorlaufend)

Für die Temperaturbestimmung herangezogen wurden die Banden von  $v'=0 \rightarrow v''=0$  und  $v'=1 \rightarrow v''=0$  des  $A^3\Pi_g - X^3\Pi_u$  Übergangs am Kohlenstoff im  $C_2$ -Swan-Spektrum der Fluorkohlenstoffgase. Im gemessenen Spektralbereich von 200 bis 1100 nm liegen diese Übergänge zwischen 480 und 520 nm ( $0 \rightarrow 0$ ) bzw. 445 und 475 nm ( $1 \rightarrow 0$ ), d.h. im sichtbaren Bereich (grün). Die Intensitäten wurden durch Integration über sämtliche Rotationslinien der beiden Banden ermittelt. Durch das Verhältnis der beiden Integrale lässt sich über die Boltzmann-Beziehung die Temperatur der emittierenden Spezies errechnen. Durch die vergleichsweise hohe Teilchendichte eines Atmosphärendruckplasmas wird davon ausgegangen, dass die Temperatur der angeregten, emittierenden Moleküle die mittlere Temperatur aller schweren Teilchen (Neutraltelchen, Radikale und Ionen, nicht der Elektronen) repräsentiert und die Methode so zur Temperaturbestimmung sämtlicher Gasmoleküle einsetzbar ist. Die Anzahl der Stöße, die ein angeregtes Teilchen mit den Umgebenden eingeht und so Energie austauscht wird als ausreichend hoch angenommen, dass sich während der Lebensdauer eines angeregten Zustandes ein



Temperaturgleichgewicht zwischen angeregten und nicht angeregten Teilchen einstellen kann.

Die Boltzmannbeziehung basiert auf einer Relation der Besetzungszahlen des angeregten und des Grundzustandes und der Energie  $E$  der Zustände des betrachteten Übergangs bei einer bestimmten Temperatur  $T$  für ein bestimmtes Atom:

$$\frac{N_1}{N_0} = \frac{e^{-\frac{E_1}{kT}}}{e^{-\frac{E_0}{kT}}} \quad (0.1)$$

Wie so oft in der Spektroskopie betrachtet man nicht die absoluten Energien der Zustände, sondern nur die Differenz. So wird  $E_0$  des Schwingungsgrundzustandes gleich null gesetzt und die Gleichung kann nach der Temperatur aufgelöst werden. Das ergibt:

$$T = \frac{E_1}{k} \cdot \frac{1}{\ln \frac{N_0}{N_1}} \quad (0.2)$$

Der Energieunterschied kann entweder spektroskopischen Datensammlungen entnommen werden oder man rechnet die Wellenlängen beider Bandenköpfe (473,47 nm für  $1 \rightarrow 0$  und 516,21 nm für  $0 \rightarrow 0$ ) in die entsprechende Frequenz um, subtrahiert den angeregten vom Grundzustand und multipliziert die Differenz mit dem Planckschen Wirkungsquantum  $h$ . Daraus resultiert die Energie  $E_1$ , in diesem Fall  $34,678 \cdot 10^{-21}$  J.

Zur Ermittlung der Besetzungszahlen  $N_1$  und  $N_0$  wurden, wie oben erwähnt, die Intensitäten beider Übergänge über sämtliche Rotationslinien integriert. Diese Intensität muss nun noch mit den Übergangswahrscheinlichkeiten 0,61 ( $1 \rightarrow 0$ ) bzw. 1,78 ( $0 \rightarrow 0$ ) [54] multipliziert werden um den endgültigen Zahlenwert zu erhalten.

Die so bestimmten Gastemperaturen hatten Werte zwischen 1000 und 1500 K, abhängig von der Mikrowellenleistung und der Gasflüsse. Die Werte für Elektronentemperatur und -dichte wurden in Anlehnung an mikrowellengetriebene Argon-Entladungen aus der Literatur abgeschätzt und zwar zu ca. 0,8 eV für die Temperatur und ca.  $10^{14}$   $1/\text{cm}^3$  für die Dichte [20], 39, 55.

## A.2 Gaschromatographie

Die Parameter der gaschromatischen Untersuchung lauten:

Gerät:	Hewlett Packard 5890 Series II
Säulenmaterial:	Carbopack C Mesh 80/100
Säulenlänge:	6 m

Trärgas: Helium  
 Trärgasfluß: 16 ml/min  
 Referenzgasfluß: 60 ml/min  
 Temperaturprogramm: Anfangstemperatur 40 °C, halten für 5 min  
 Aufheizen 25 °C/min auf 110 °C, halten für 10 min  
 Detektor: Wärmeleitfähigkeitsdetektor

Gemessene Retentionszeiten für Gasmischungen in Argon:

Ar/H<sub>2</sub>: 2,184 min  
 CF<sub>4</sub>: 2,403 min  
 CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>: 3,012 min  
 C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>: 3,252 min  
 TFE: 3,695 min  
 HFP: 8,000 min  
 OCFB: 8,555 min

Die einzelnen Konzentrationen mit den dazugehörigen Intensitäten für die gemessenen Spezies ist in Abbildung 77 dargestellt

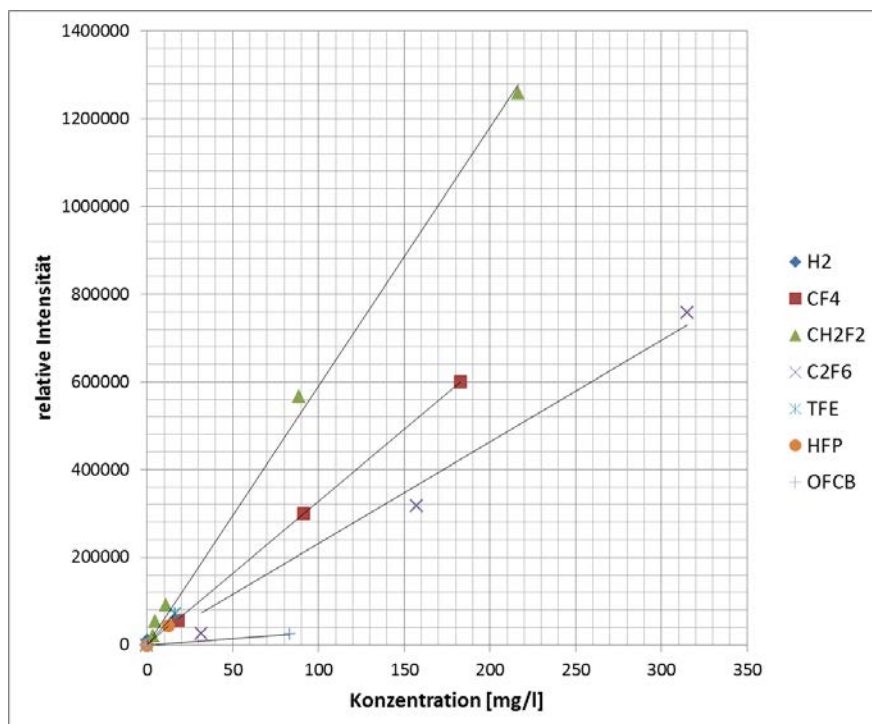


Abbildung 45: Graphische Auftragung der aufgegebenen Konzentrationen gegen die gemessenen Intensitäten für die Kalibrierung des GCs