



Abschlussbericht

Energie- und ressourceneffiziente Herstellung von Fluoralkenen aus teilfluorierten Alkanen in Hochtemperatur-Mikroreaktoren

DBU-Kz. 31819/01-31

Projektträger
Deutsche Bundesstiftung Umwelt
Dr. Maximilian Hempel
Referat Umweltchemie

49007 Osnabrück

Bewilligungsempfänger	Universität Bayreuth Lehrstuhl für Werkstoffverarbeitung Universitätsstr. 30 95447 Bayreuth
Kooperationspartner	3M Dyneon 84508 Burgkirchen 3M Technical Ceramics, 87437 Kempten InVerTec, Institut für Innovative Verfahrenstechnik e.V., 95448 Bayreuth Fluorchemie Stulln GmbH, 92551 Stulln
Berichtszeitraum	02.10.2015 – 31.01.2018
Bayreuth, 30.04.2018	

06/02		Projektkennblatt der Deutschen Bundesstiftung Umwelt			
Az	31819/01	Referat	31	Fördersumme	268.047,00 €
Antragstitel		Energie- und ressourceneffiziente Herstellung von Fluoralkenen aus teilfluorierten Alkanen in Hochtemperatur-Mikroreaktoren			
Stichworte		Tetrafluorethylen (TFE), Hexafluorpropylen (HFP), Vinylidenfluorid (VDF), Mikroverfahrenstechnik, Monomer-Herstellung, Katalytische Pyrolyse			
Laufzeit	Projektbeginn	Projektende	Projektphase(n)		
28 Monate	Oktober 2015	Januar 2018	2		
Zwischenberichte	nach 12 Monaten				
Bewilligungsempfänger		Universität Bayreuth Lehrstuhl für Werkstoffverarbeitung Universitätsstr. 30 95447 Bayreuth		Tel	0921-557201
				Fax	0921-557205
				Projektleitung Prof. Dr. Thorsten Gerdes	
				Bearbeiter Konstantin Mierdel	
Kooperationspartner		3M Dyneon GmbH, Burgkirchen InVerTec Institut für Innovative Verfahrenstechnik e. V., Bayreuth 3M Technical Ceramics, Kempten Fluorchemie Stulln GmbH, Stulln			
Zielsetzung und Anlass des Vorhabens					
<p>Das Ziel des Projektes ist die chlorfreie Herstellung von teil- und perfluorierten Fluoralkenen, wie Vinylidenfluorid (VDF), Tetrafluorethylen (TFE) und Hexafluorpropylen (HFP). Die Herstellung dieser Monomere erfolgt aktuell im industriellen Maßstab über eine mehrstufige Synthese zur Erzeugung von Chlordifluormethan (R22) und dessen anschließende Pyrolyse. Aufgrund des hohen Energie- und Chemikalienaufwands eröffnet die Entwicklung neuer Prozesse und Reaktoren ein großes ökonomisches und ökologisches Potential.</p> <p>Eine chlorfreie Syntheseroute zur Bereitstellung von Einsatzstoffen stellt die elektrochemische Fluorierung (ECF) dar. Durch die direkte Umsetzung von kurzkettigen Alkanen mit HF wird ein Gemisch aus voll- und teilfluorierten Alkanen gewonnen. Die Selektivität der ECF ist gering und erzeugt ein Produktspektrum, das zu ca. 70% aus teilfluorierten Alkanen besteht. Aktuell werden diese Stoffströme rein thermisch verwertet, da bislang keine ökologisch sinnvollen und technisch machbaren Prozessrouten existieren.</p> <p>Ausgehend von diesen teilfluorierten kurzkettigen Kohlenwasserstoffen sollen thermische oder katalytische Pyrolyseverfahren entwickelt werden, die eine stoffliche Verwertung in Form von Fluormonomeren ermöglicht.</p> <p>Im Projekt sollen die Fluormonomersynthesen in einem Hochtemperatur-Mikroreaktor durch Umsetzung teilfluorierter Alkane, wie bspw. CHF₃, C₂H₅F oder C₂H₂F₄, durchgeführt werden. Das Mikroreaktor-konzept bietet grundsätzliche verfahrenstechnische Vorteile hinsichtlich der Verweilzeit sowie der Wärme- und Stoffübertragung bei chemischen Reaktionen. Zusätzlich liefert der Mikroreaktor eine einfache Skalierbarkeit durch „Numbering-Up“ und eine erhöhte Betriebssicherheit durch die geringen Stoffmengenströme.</p> <p>Nach aktuellem Stand der Technik werden Pyrolysereaktoren (R22-Pyrolyse) vorzugsweise aus Nickelbasislegierungen oder Ni-Stählen gefertigt. Aufgrund der starken Korrosion dieser Werkstoffe unter den</p>					

Prozessbedingungen durch auftretende HF und HCl belasten Ni-haltige Korrosionsprodukte die entstehenden Abfallsäuren und müssen aufwendig gereinigt bzw. entsorgt werden.

Die eingesetzten Mikroreaktoren werden aus Siliziumkarbid (SiC) gefertigt, da dieses eine Umweltbelastung durch schwermetallhaltige Korrosionsprodukte bei der Pyrolyse von teilfluorierten Alkanen ausschließt und gleichzeitig eine isotherme Betriebsweise durch seine hohe Wärmeleitfähigkeit ermöglicht. Für den Einsatz unter den gewählten Prozessbedingungen wird der Werkstoff SiC an der Oberfläche durch das Aufbringen einer „Carbide Derived Carbon“-Schicht (CDC) modifiziert, um eine Korrosion der Reaktorwand gegenüber HF zu vermeiden und mögliche Dehydrierungskatalysatoren darauf abzuscheiden.

Neben den Fluoromoneren wird bei den durchgeführten Pyrolysen wasserfreie HF durch die Spaltungsreaktionen frei. Im Projekt soll die Entwicklung einer Verfahrensrouten zur Nutzung dieses Wertprodukts untersucht werden.

Die Zielsetzung des Projektes lässt sich in 6 Teilziele untergliedern:

1. Chlorfreie Herstellung von Vinylidenfluorid durch Pyrolyse von Tetrafluorocyclobutan (Ethylen-Tetrafluorethylen-Dimer).
2. Verwendung verfügbarer aber bisher nicht adäquat nutzbarer teilfluorierter Alkane.
3. Identifizierung von thermischen oder katalytischen Syntheseparametern.
4. Entwicklung eines neuen Mikroreaktors auf Basis der erzielten Parameter.
5. Entwicklung eines schwermetallfreien keramischen Mikroreaktors zur Vermeidung einer Schwermetallbelastung von Abwässern/Abfallsäuren durch Korrosionsprodukte der Reaktoren.
6. Entwicklung einer alternativen Verfahrensrouten zur Nutzung der im Prozess anfallenden wasserfreien HF.

Darstellung der Arbeitsschritte und der angewandten Methoden

AP1, Aufbau eines SiC-Mikroreaktors und einer Versuchsanlage zur Umsetzung von teilfluorierten Einsatzstoffen

- Auslegung und Bau eines SiC-Mikroreaktors sowie Integration in die aus Vorprojekten nutzbare Peripherie (LSWV, InVerTec)
- Konstruktion und Fertigung des vollkeramischen Mikroreaktors (ESK)
- Verfahrenstechnische Reaktorauslegung anhand thermodynamischer und strömungsmechanischer Berechnungen sowie der Reaktionskinetik der TFE-Synthese (InVerTec)
- Konstruktive Reaktorauslegung in Abhängigkeit der Reaktortemperaturen, dem benötigten Wärmetransport durch die Reaktorwand für die endothermen Reaktionen und den realisierbaren Strömungsquerschnitten in den Kanälen (ESK, InVerTec)
- Detail Engineering und Aufbau der Anlage (InVerTec)
- Umsetzung der CDC-Oberflächenmodifikation in dem bestehenden Reaktor (LSWV)
- Vorversuche mit dem Mikroreaktor und die Inbetriebnahme der Gesamtanlage (InVerTec)

AP2, Funktionalisierung des SiC-Reaktors

- Optimierung der Prozessbedingungen zur CDC-Beschichtung anhand von SiC-Proben (LSWV)
- Übertragung des Beschichtungskonzepts auf den Mikroreaktor (LSWV)
- Überprüfung des Schichtwerkstoffes hinsichtlich seiner Stabilität unter Prozessbedingungen durch Korrosionsuntersuchungen (LSWV, InVerTec)
- Katalytische Beschichtung der mikroporösen CDC-Schicht durch Aufbringung eines Wash-Coat (LSWV)
- Auswahl geeigneter Katalysatoren für die Umsetzung teilfluorierter Reststoffe (3M Dyneon)
- Materialwissenschaftliche Charakterisierung der CDC-Beschichtungen (LSWV)

AP3, Versuche zur Umsetzung von fluorierten Alkanen zu Alkenen

- Rein thermische Pyrolyse von Substanzen wie C_2HF_5 , $C_2H_2F_4$ und CHF_3 bei Temperaturen zwischen 800 - 1150 °C (InVerTec)
- Überprüfung weiterer Einsatzstoffe, wie beispielsweise Tetrafluorocyclobutan $C_4H_4F_4$ (InVerTec)
- Untersuchung der Pyrolyse teilfluorierter Kohlenwasserstoffe an Katalysatoren zur Absenkung der Reaktionstemperatur bei gleichbleibenden Selektivitäten und Umsätzen (InVerTec)
- Vergleich der katalytischen mit der rein thermischen Prozessführung hinsichtlich der Eignung der Produktgasmischung zur Weiterverarbeitung (3M Dyneon, InVerTec)

- Untersuchung der Reaktoren nach Abschluss der Versuche zur Vorhersage von möglichen Standzeiten durch eine Beurteilung der Korrosionsschäden (LSWV, InVerTec)

AP4, Bewertung und Konzeption zum Scale-up des Verfahrens

- Ermittlung eines Konzepts zur Skalierung des Prozesses in den halbertechnischen Maßstab (InVerTec)
- Übertragung der Prozessführung auf das Mikroreaktorkonzept (InVerTec)
- Abschätzung des Energiebedarfs im Vergleich zu klassischen Rohrreaktoren (InVerTec)
- Standzeitbeurteilung der entwickelten Werkstoffe (InVerTec)
- Erstellung einer LCA aus den Daten der Laborversuche für die Herstellung von TFE/HFP aus teilfluorierten Alkanen (InVerTec)

AP5, Konzept zur Übertragung des Werkstoffkonzeptes auf weitere Reaktoren bzw. Reaktionen

- Erstellung einer Liste mit vergleichbaren Reaktionsbedingungen (3M Dyneon, 3M ESK, InVerTec)
- Übertragung des Reaktorkonzepts auf weitere Hochtemperaturreaktionen (3M Dyneon, 3M ESK, InVerTec)

AP6, Konzept zur destillativen Aufarbeitung von Flusssäure

- Konzept zur destillativen Aufarbeitung von Flusssäure
- Auslegung der Trennprozesse (Fluorchemie)
- Bewertung der auftretenden Stoffströme bei der destillativen Anreicherung (Fluorchemie)
- Werkstoffauswahl (Fluorchemie, InVerTec)
- Ökologische und wirtschaftliche Bewertung der Destillation im Vergleich zu anderen Verfahren der Aufarbeitung/Nutzung von HF-Restsäuren aus der elektrochemischen Fluorierung (Fluorchemie)
- Konzept zur Integration der aufkonzentrierten Säuren in den Stoffkreislauf (Fluorchemie)

Ergebnisse und Diskussion

Im Projektzeitraum ist es gelungen, ein Konzept für einen neuartigen Hochtemperatur-Mikroreaktor zur Erzeugung von Fluormonomeren zu entwickeln. Das ermittelte Prozessfenster zur Pyrolyse von teilfluorierten Reststoffen führt zur direkten chlorfreien Synthese von TFE und HFP. Im Mikroreaktor konnten die gemessenen Umsätze und Konzentration aller Einsatzstoffe nach einer klassischen Gasphasenreaktion 1. Ordnung und einer Arrhenius-Abhängigkeit beschrieben und berechnet werden. Anhand der Verweilzeitvariation zeigte sich, dass die Reaktionstemperatur den größten Einfluss auf die Umsätze und TFE-Ausbeuten hat. Für das Edukt Trifluormethan werden hohe Umsätze von bis zu 80% und die Edukte Pentafluorethan sowie Tetrafluorethan Vollumsatz erreicht. Die erzielten Ausbeuten an Fluormonomer unterscheiden sich nach Einsatzstoff deutlich, wobei die thermische Pyrolyse von CHF_3 Ausbeuten von 50% erzielt, die thermische Pyrolyse von C_2HF_5 lediglich 20% und die von $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_4$ keine Wertprodukte erzielt. Die Produktspektren der untersuchten C2-Körper (C_2HF_5 , $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_4$) bestehen hauptsächlich aus teilfluorierten Alkenen, bspw. C_2HF_3 und C_3HF_5 , und können nicht als Monomere für die Fluorpolymerherstellung genutzt werden.

Die Synthese von VDF über die symmetrische Gasphasenspaltung von Tetrafluorcyclobutan kann im Hochtemperaturmikroreaktor anhand der Referenzsubstanz Hexafluorcyclobutan erfolgreich nachgestellt werden. Die Ausbeuten der symmetrischen Spaltung können durch eine Erhöhung der Temperatur gesteigert werden, fallen mit einer max. Ausbeute von 5% sehr gering aus. Die Reaktion eignet sich nach aktuellem Stand aufgrund der geringen Selektivität nicht zur chlorfreien Erzeugung von VDF.

Die katalytische Pyrolyse von CHF_3 wird an einem Katalysatorsystem, bestehend aus KNO_3 auf Aktivkohle, erfolgreich durchgeführt. Bei den Untersuchungen zeigt sich, dass die Monomere TFE und HFP bei der katalytischen Pyrolyse von CHF_3 erzeugt werden. Im ermittelten Prozessfenster erzielt das Katalysatorsystem erhöhte Umsätze, Selektivitäten und Ausbeuten an Fluormonomeren gegenüber der rein thermischen Pyrolyse.

Der Schutz des Reaktormaterials durch Aufbringen einer CDC-Schutzschicht konnte im Projekt nicht nachgewiesen werden. Auf den beiden untersuchten SiC-Materialien werden ausreichende Schichtdicken erzeugt, allerdings wird an beiden Materialien keine Diffusionslimitierung gegenüber dem Prozessgas (Cl_2) nachgewiesen. Die gemessenen Porendurchmesser von bis zu 10 nm weisen auf eine zu poröse Schicht hin, um die Halogene (Cl_2 und HF) des Prozessgases durch die CDC-Schicht aufzuhalten. Das Aufbringen von

unterschiedlichen Substanzen, wie Graphitkleber oder den Katalysator-Partikeln aus KNO_3 bzw. KF, zur Verdichtung der CDC-Schicht konnten die Korrosion des Reaktormaterials nicht verhindern.

In den Langzeituntersuchungen nach Beendigung der thermischen Pyrolysen wird eine Korrosionsrate des Reaktormaterials von ca. 1 mm/a ermittelt. Diese geringe Korrosionsrate des Reaktormaterials unter Prozessbedingungen ermöglicht einen industriellen Einsatz ohne die Notwendigkeit einer CDC-Schutzschicht. Im abschließenden Life Cycle Assessment (LCA) erfolgt die energetische Bewertung zwischen dem neuentwickelten Pyrolyseprozess und der Entsorgung durch Verbrennung von 1 kg CHF_3 sowie der klassischen R22-Route. Es zeigt sich, dass für eine stoffliche Verwertung des teilfluorierten Reststoffes CHF_3 eine Erhöhung des Energieaufwands von 28,3 MJ/kg $_{\text{CHF}_3}$ (thermische Verwertung) auf 52,4 MJ/kg $_{\text{CHF}_3}$ zur Erzeugung der Fluoromomere TFE und HFP notwendig ist. Der anschließende Vergleich mit der R22-Route verdeutlicht das enorme energetische Einsparpotential des entwickelten Pyrolyseprozesses, da zur Erzeugung der gleichen Menge Fluoromonomer bei 52,4 MJ zu 110,9 MJ über 50% Energie eingespart wird.

Für eine komplett chlorfreie Synthese der Monomere TFE und HFP ist neben der Verwertung der anfallenden Reststoffe eine gezielte Erzeugung von CHF_3 über die ECF notwendig. Bei einer CHF_3 -Synthese über die ECF erhöht sich der CED-Wert um 47,6 MJ/kg $_{\text{CHF}_3}$. Die Kombination aus ECF und Pyrolyse verbraucht mit insgesamt 100 MJ/kg $_{\text{CHF}_3}$ ca. 10% weniger Energie gegenüber der R22-Route und ermöglicht die vollständige Substitution der Chlormittlerchemie.

Weiteres ökologisches Potential bietet die Einsparung von unerwünschten Nebenprodukten, z. B. mit Fluorwasserstoff und Ni-haltigen Korrosionsprodukten verunreinigte Salzsäure.

Ein Scale-Up des Pyrolyseprozesses kann entweder durch ein einfaches „Numbering Up“ der Mikroreaktoren oder durch Anlehnung an die klassische R22-Pyrolyse erfolgen. Für den zweiten Fall müssten die Rohrreaktoren nur auf das höhere Temperaturniveau angepasst werden. Die Etablierung des neuen Prozesses zur Verwertung von CHF_3 sollte durch die Nähe der Pyrolyse zur R22-Route deutlich einfacher möglich sein, da dieser Prozess seit Jahrzehnten hinsichtlich Betriebserfahrung, Sicherheit und Stabilität bekannt ist und keine großen wirtschaftlichen Unsicherheiten bereithält.

Öffentlichkeitsarbeit und Präsentation

Die Präsentation der erzielten Ergebnisse erfolgt in Form einer Posterpräsentation auf dem Dechema „Jahrestreffen Reaktionstechnik“ 2018 in Würzburg und des „22nd International Symposium on Fluorine Chemistry“ in Oxford.

Fazit

Der entwickelte Hochtemperatur-Mikroreaktor ermöglicht die direkte chlorfreie Synthese der Fluoromomere TFE und HFP ausgehend aus den teilfluorierten Reststoffen CHF_3 und C_2HF_5 . Die Pyrolysereaktionen folgen klassischen Gasphasenreaktionen 1. Ordnung. Die erzielten Ausbeuten fallen mit ca. 50% für CHF_3 im Gegensatz zu 20% bei C_2HF_5 deutlich höher aus und können mit einem Reaktionsnetzwerk gut beschrieben und berechnet werden. Die notwendigen reaktionskinetischen Parameter wurden im Projektzeitraum ermittelt. Für den Einsatzstoff CHF_3 werden Umsätze von 80% und für C_2HF_5 eine vollständige Umsetzung erreicht.

Das entwickelte katalytische System aus KNO_3 auf Aktivkohle zur Pyrolyse von CHF_3 führt ebenfalls zu einer vollständig chlorfreien Synthese der Produkte TFE und HFP. Die durch den Katalysator erzielten Ausbeuten und Selektivitäten der Wertprodukte TFE und HFP sind gegenüber der rein thermischen Umsetzung erhöht.

Das Aufbringen einer Kohlenstoffschicht (CDC-Schicht) auf der Reaktorwand konnte erfolgreich durch Halogenätzung unter Bildung ausreichender Schichtdicken durchgeführt werden. Allerdings konnte keine Diffusionslimitierung gegenüber den Prozessgasen aufgrund der porösen Struktur der CDC-Schicht nachgewiesen werden. Die angestrebte Schutzfunktion der CDC-Schicht wurde im Projekt verworfen. Die Korrosionsmessungen nach Beendigung der thermischen Pyrolysen verdeutlichen, dass mit einer Korrosionsrate von 1 mm/a das Reaktormaterial auch ohne CDC-Schicht für den industriellen Einsatz geeignet ist.

Durch das Life Cycle Assessment wird der Nachweis erbracht, dass eine Synthese der Fluoromomere TFE und HFP anhand des entwickelten Pyrolyseverfahrens von CHF_3 mit einer Verdopplung des Energieaufwands von 28,3 MJ/kg $_{\text{CHF}_3}$ auf 52,4 MJ/kg $_{\text{CHF}_3}$ gegenüber der thermischen Verwertung möglich ist. Das enorme energetische Einsparpotential wird beim Vergleich mit der R22-Route verdeutlicht, indem der entwickelte Pyrolyseprozess ausgehend von CHF_3 53% Energie zur Erzeugung der gleichen Menge Fluoromonomer eingespart. Eine vollständig chlorfreie Synthese der Monomere TFE und HFP durch eine gezielte Erzeugung

von CHF_3 mittels der ECF verbraucht mit $47,6 \text{ MJ/kg}_{\text{CHF}_3}$ mehr Energie, allerdings spart der Gesamtprozess aus ECF und Pyrolyse mit $100 \text{ MJ/kg}_{\text{CHF}_3}$ ca. 10% Energie gegenüber der R22-Route und ermöglicht eine vollständige Substitution der Chlormittlerchemie.

Der entwickelte Prozess der Reststoff-Konvertierung bietet eine stoffliche Verwertung und ermöglicht gleichzeitig eine nachhaltige Fluormonomersynthese. Ein Scale-Up des Prozesses ist durch ein Numbering-Up der Mikroreaktoren oder im industriellen Maßstab anhand der Nähe zur R22-Pyrolyse sofort möglich und erlaubt eine vollständige Substitution der Chlormittlerchemie. Insgesamt bietet der entwickelte Prozess neben einer stofflichen Verwertung der teilfluorierten Reststoffe eine deutliche Reduzierung der Rohstoff-, Energie- und Abfallmenge bei einer Überführung des neuen Verfahrens in den industriellen Maßstab. Zusätzlich lässt das Konzept eine Übertragung auf weitere Stoffgruppen zu, so dass neben gasförmigen auch verdampfbare teil- und perfluorierten Flüssigkeiten, z. B. Amine und Furane, für die Rückgewinnung von TFE und HFP verwendet werden können. Mit Hilfe des entwickelten Pyrolyseverfahrens ist die angestrebte Schließung des Fluorkreislaufs für gasförmige und flüssige Fluorverbindungen einen großen Schritt nähergekommen.

Deutsche Bundesstiftung Umwelt • An der Bornau 2 • 49090 Osnabrück • Tel 0541/9633-0 • Fax 0541/9633-190 • <http://www.dbu.de>

Inhaltsverzeichnis

PROJEKTKENNBLOTT	2
1 ZUSAMMENFASSUNG	9
2 EINLEITUNG	11
3 STAND DER WISSENSCHAFT UND TECHNIK	13
3.1 INDUSTRIELLE HERSTELLUNG VON FLUORMONOMERE – TFE, HFP UND VDF	13
3.1.1 <i>Erzeugung TFE (R22-Pyrolyse)</i>	13
3.1.2 <i>Erzeugung VDF</i>	13
3.2 ELEKTROCHEMISCHE FLUORIERUNG (ECF)	14
3.3 VERWERTUNG TEILFLUORIERTER RESTSTOFFE ZUR ERZEUGUNG VON TFE, HFP UND VDF	15
3.3.1 <i>Thermische Pyrolyse von CHF₃</i>	15
3.3.2 <i>Katalytische Pyrolyse von CHF₃</i>	16
3.3.3 <i>Thermische Pyrolyse von Pentafluorethan (C₂HF₅)</i>	18
3.3.4 <i>Thermische Pyrolyse von 1,1,2,2-Tetrafluorethan (C₂H₂F₄)</i>	18
3.3.5 <i>Thermische Pyrolyse Tetrafluorocyclobutan (TFCB)</i>	19
3.4 REAKTIONSTECHNISCHE UNTERSUCHUNGEN	21
3.5 ERZEUGUNG VON CARBIDE DERIVED CARBON (CDC)	24
4 ZIEL DES VORHABENS	26
5 ARBEITSPLAN	27
6 ANLAGENAUFBAU	29
6.1 SIMULATION DER THERMODYNAMISCHEN ZUSTÄNDE IN HSC.....	30
6.2 VORUNTERSUCHUNGEN UND KATALYSATORTESTSTAND	30
6.3 MIKROREAKTOR (AP1)	33
6.3.1 <i>Reaktordesign: Verfahrenstechnische Auslegung</i>	33
6.3.2 <i>Dichtungskonzept Mikroreaktor</i>	34
6.3.3 <i>Anlagenaufbau Mikroreaktor</i>	35
6.4 KATALYSATOR ZUR SYNTHESE VON FLUORALKENEN	37
6.5 HERSTELLUNG KATALYSATOR.....	38
6.6 ANALYTIK ZUR BESTIMMUNG DER KATALYSATORZUSAMMENSETZUNG	39
6.6.1 <i>Bestimmung des Kaliumgehalts der Katalysatoren</i>	39
6.6.2 <i>Bestimmung der katalytisch aktiven Spezies auf den Katalysatoren</i>	40
6.6.3 <i>Untersuchungen zur katalytisch aktiven Phase – HT-XRD und FTIR</i>	42
6.7 VERSUCHSDURCHFÜHRUNG.....	43
6.8 CDC - VERSUCHSAUFBAU, VERSUCHSDURCHFÜHRUNG UND VERSUCHSMATRIX.....	44
7 ERGEBNISSE	46
7.1 THERMISCHE PYROLYSE TEILFLUORIERTER EDUKTE (AP3).....	46
7.1.1 <i>Thermische Pyrolyse CHF₃</i>	46
7.1.2 <i>Thermische Pyrolyse C₂HF₅</i>	51
7.1.3 <i>Thermische Pyrolyse C₂H₂F₄</i>	54
7.1.4 <i>Thermische Zersetzung - C₄H₂F₆</i>	56
7.2 KATALYTISCHE PYROLYSE VON TEILFLUORIERTEN EDUKTEN IM ROHRREAKTOR (AP3).....	60
7.2.1 <i>CHF₃ als Edukt</i>	60
7.2.2 <i>Vergleich zwischen thermischer und katalytischer Pyrolyse von CHF₃</i>	62
7.3 CARBIDE DERIVED CARBON (AP2)	63
7.3.1 <i>Erzeugung von CDC-Schichten auf SiC-Proben</i>	63
7.3.2 <i>Untersuchungen zur Diffusionslimitierung</i>	72
7.3.3 <i>Schutz des SiC Grundmaterials</i>	72
7.3.4 <i>Korrosionsuntersuchungen nach 180 Betriebsstunden (AP3, AP4)</i>	75

8	LIFE CYCLE ASSESSMENT (LCA) (AP4)	77
8.1	METHODEN	77
8.1.1	„Cumulative energy demand“ (CED)	78
8.1.2	ReCiPe (RIVM, CML, PRé Consultants, Radboud Universiteit Nijmegen, CE Delft)	78
8.2	BESCHREIBUNG DER PROZESSCHRITTE	79
8.2.1	Verbrennung CHF ₃	79
8.2.2	CHF ₃ -Pyrolyse	80
8.3	INVENTARANALYSE	80
8.3.1	Funktionseinheit	80
8.3.2	Systemgrenzen / Bilanzraum	80
8.3.3	Massen und Energieströme	81
8.3.4	Annahmen und Vereinfachungen	82
8.4	ÖKOBILANZ	83
8.4.1	Verbrennung CHF ₃	83
8.4.2	Neuentwickelter Pyrolyse-Prozess	84
8.4.3	Vergleich neuentwickelter Prozess mit kommerzieller R22-Pyrolyse	86
8.5	SCALE UP	88
8.6	BEWERTUNG	89
9	KONZEPT ZUR ÜBERTRAGUNG AUF ANDERE REAKTIONEN (AP5)	91
9.1	PERFLUORIERTER ETHER (PFE)	91
9.2	PERFLUORIERTER AMINE	92
10	KONZEPT ZUR DESTILLATIVEN AUFARBEITUNG VON HF (AP6)	94
11	DISKUSSION UND AUSBLICK	98
12	LITERATURVERZEICHNIS	100

1 ZUSAMMENFASSUNG

Das Projekt zur „Energie- und ressourceneffiziente Herstellung von Fluoralkenen aus teilfluorierten Alkanen in Hochtemperatur-Mikroreaktoren“ beinhaltet Aspekte der Verfahrens-, Prozess- und Reaktorentwicklung. Die Projektlaufzeit erstreckt sich vom 02.10.2015 - 31.01.2018 und wird in Zusammenarbeit des Lehrstuhls für Werkstoffverarbeitung der Universität Bayreuth mit den Projektpartnern InVerTec e.V., 3M Dyneon GmbH, 3M ESK und Fluorchemie Stulln GmbH durchgeführt.

Das Ziel des Projektes ist die chlorfreie Herstellung unterschiedlicher Fluoralkene, wie bspw. Vinylidenfluorid (VDF), Tetrafluorethylen (TFE) und Hexafluorpropylen (HFP) aus Nebenprodukten der elektrochemischen Fluorierung. Ausgehend von diesen teilfluorierten kurzkettigen Kohlenwasserstoffen sollen thermische oder katalytische Pyrolyseverfahren entwickelt werden, die eine Umsetzung teilfluorierter Alkane, wie bspw. CHF_3 , C_2HF_5 oder $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_4$, in einem Hochtemperatur-Mikroreaktor zu den Wertprodukten TFE und HFP ermöglichen.

Die Schwerpunkte des Projekts können in die Entwicklung, Planung, Bau und Betrieb des Mikroreaktors, die Charakterisierung der entwickelten Verfahren und Ermittlung geeigneter Prozessfenster für unterschiedliche Einsatzstoffe und die Modifizierung des Reaktormaterials unterteilt werden.

Im Projektzeitraum ist es gelungen ein Konzept für einen neuartigen Hochtemperatur-Mikroreaktor zur Erzeugung von Fluormonomeren zu entwickeln (Kapitel 6). Das ermittelte Prozessfenster zur Pyrolyse von teilfluorierten Reststoffen führt zur direkten chlorfreien Synthese von TFE und HFP. Im Mikroreaktor konnten die gemessenen Umsätze und Konzentration aller Einsatzstoffe nach einer klassischen Gasphasenreaktion 1.Ordnung und einer Arrhenius-Abhängigkeit beschrieben und berechnet werden (Kapitel 7). Anhand der Verweilzeitvariation zeigte sich, dass die Reaktionstemperatur den größten Einfluss auf die Umsätze und TFE-Ausbeuten hat. Für das Edukt Trifluormethan werden hohe Umsätze von bis zu 80% und die Edukte Pentafluorethan sowie Tetrafluorethan Vollumsatz erreicht. Die erzielten Ausbeuten an Fluormonomer unterscheiden sich nach Einsatzstoff deutlich, so dass die thermische Pyrolyse von CHF_3 Ausbeuten von 50% erzielt, wohingegen die thermische Pyrolyse von C_2HF_5 lediglich 20% und von $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_4$ keine Wertprodukte erzielt. Die erzeugten Nebenprodukte bestehen hauptsächlich aus teilfluorierten Alkenen, bspw. C_2HF_3 und C_3HF_5 , und können nicht als Monomere für die Fluorpolymerherstellung genutzt werden.

Die Synthese von VDF über die symmetrische Gasphasenspaltung von Tetrafluorocyclobutan kann im Hochtemperaturmikroreaktor anhand der Referenzsubstanz Hexafluorocyclobutan erfolgreich nachgestellt werden. Die Ausbeuten der symmetrischen Spaltung können durch eine Erhöhung der Temperatur gesteigert werden, fallen mit einer max. Ausbeute von 5% sehr gering aus. Die Reaktion eignet sich nach aktuellem Stand aufgrund der geringen Selektivität nicht als alternative chlorfreie Route zur Erzeugung von VDF.

Die katalytische Pyrolyse von CHF_3 wird an einem Katalysatorsystem, bestehend aus KNO_3 auf Aktivkohle, erfolgreich durchgeführt. Es werden die Monomere TFE und HFP bei der katalytischen Pyrolyse von CHF_3 erzeugt. Im ermittelten Prozessfenster erzielt das Katalysatorsystem erhöhten Umsatz, Selektivität und Ausbeute an Fluormonomeren gegenüber der rein thermischen Pyrolyse.

Der Schutz des Reaktormaterials durch Aufbringen einer CDC-Schutzschicht konnte im Projekt nicht erzielt werden (Kapitel 7). Auf den beiden untersuchten SiC-Materialien werden hohe Schichtdicken erzeugt, allerdings wird an beiden Materialien keine Diffusionslimitierung gegenüber dem Prozessgas (Cl_2) nachgewiesen. Die gemessenen Porendurchmesser von bis zu 10 nm weisen auf eine zu poröse Schicht hin, um die Halogene (Cl_2 und HF) des Prozessgases durch die CDC-Schicht aufzuhalten. Das Aufbringen von unterschiedlichen Substanzen, wie Graphitkleber oder den Katalysator-Partikeln aus KNO_3 bzw. KF, zur Verdichtung der CDC-Schicht konnten die Korrosion des Reaktormaterials nicht verhindern.

In den Langzeituntersuchungen nach Beendigung der thermischen Pyrolysen wird eine Korrosionsrate des SiC-Reaktormaterials von ca. 1 mm/a gemessen, so dass ein gezieltes Aufbringen einer CDC-Schutzschicht für einen industriellen Einsatz nicht notwendig ist.

Im abschließenden Life Cycle Assessment (LCA, Kapitel 8) wurde der Vergleich zwischen der Verbrennung, dem aktuell realisierten Entsorgungsverfahren des Nebenprodukts, und dem neuentwickelten Pyrolyseprozess für 1 kg CHF_3 betrachtet und anschließend der Vergleich zur klassischen R22-Route durchgeführt. Unter der Annahme bestimmter Vereinfachungen zeigt sich im LCA, dass für eine stoffliche Verwertung des teilfluorierten Reststoffes CHF_3 eine Erhöhung des Energieaufwands von 28,3 MJ/kg $_{\text{CHF}_3}$ (thermischen Verwertung) auf 52,4 MJ/kg $_{\text{CHF}_3}$ zur Erzeugung der Fluormonomeren TFE und HFP notwendig ist. Der anschließende Vergleich mit der R22-Route verdeutlicht das enorme energetische Einsparpotential des entwickelten Pyrolyseprozesses, da zur Erzeugung der gleichen Menge Fluormonomer bei 52,4 MJ zu 110,9 MJ über 50% Energie eingespart wird.

Für eine vollständig chlorfreie Synthese der Monomere TFE und HFP wurde der Energieaufwand für eine gezielte Erzeugung von CHF_3 über die ECF abgeschätzt. Der errechnete CED-Wert des Prozesses erhöht sich bei der Synthese von CHF_3 über die ECF um 47,6 MJ/kg $_{\text{CHF}_3}$, wodurch die Kombination aus ECF und Pyrolyse mit 100 MJ/kg $_{\text{CHF}_3}$ ca. 10% Energie gegenüber der R22-Route einspart. Des Weiteren verbessert das entwickelte Verfahren die Umweltbilanz durch die Vermeidung unerwünschte Nebenprodukte, bspw. mit Fluorwasserstoff und Ni-haltigen Korrosionsprodukten verunreinigte Salzsäure.

Insgesamt bietet der entwickelte Prozess neben einer stofflichen Verwertung der teilfluorierten Reststoffe eine deutliche Reduzierung der Rohstoff-, Energie- und Abfallmenge im Vergleich zur herkömmlichen TFE-Herstellung.

Ein Scale-Up des Prozesses ist durch ein Numbering-Up der Mikroreaktoren oder im industriellen Maßstab mittels Rohrreaktoren anhand der Nähe zur R22-Pyrolyse sofort möglich und erlaubt eine vollständige Substitution der Chlormittlerchemie.

2 EINLEITUNG

Fluorpolymere sind bei High-Tech-Anwendungen im Bereich der Halbleiter, der Elektronik, des Automobilbaus sowie als korrosionsbeständiges Dichtungsmaterial im Anlagenbau und in der Luft- und Raumfahrt aufgrund ihrer außergewöhnlichen Eigenschaften nicht substituierbar.

Für die Herstellung von teil- und perfluorierten Polymeren werden am häufigsten die Monomere Tetrafluorethylen (TFE), Hexafluorpropylen (HFP) und Vinylidenfluorid (VDF) benötigt. Die Herstellung des wichtigsten Monomer TFE erfolgt im industriellen Maßstab über eine mehrstufige Synthese. Über eine aufwendige Chlormittlerchemie wird Chlordifluormethan (R22) erzeugt und im Anschluss durch einen Pyrolyseschritt bei Temperaturen von 700 – 800 °C zu TFE umgesetzt. Aufgrund des hohen Energieaufwandes und der großen Menge an verunreinigten Abfallsäuren ist die Entwicklung neuer Prozesse und Reaktoren zur Erzeugung der gewünschten Monomere aus chlorfreien Edukten notwendig. Eine chlorfreie Syntheseroute für die benötigten Ausgangsmaterialien stellt die elektrochemische Fluorierung (ECF) dar. Durch die direkte Umsetzung von kurzkettigen Alkanen mit HF wird ein Gemisch aus voll- und teilfluorierter Alkane gewonnen, welches destillativ aufgetrennt wird.

Im DBU-Vorläuferprojekte Az. 28227-31 (Prozess- und Reaktorentwicklung für die plasmaunterstützte chlorfreie TFE Synthese) konnten vollfluorierte Verbindungen wie C_2F_6 und C_4F_{10} als Einsatzstoffe zur direkten Herstellung der Monomere genutzt werden. In dem entwickelten Mikrowellen-Plasmaprozess konnte Perfluorethan mit bis zu 80% und Perfluorbutan nahezu vollständig zu TFE und HFP umgesetzt werden.

Die Selektivität der ECF zu vollfluorierten Alkanen ist gering, so dass der Großteil des Produktspektrums bis zu 70% aus teilfluorierten Alkanen besteht. Bislang existieren noch keine ökologisch sinnvollen und technisch machbaren Prozessrouten zur Nutzung dieser Stoffströme, so dass diese rein thermisch verwertet werden.

Die Entwicklung eines alternativen Syntheseverfahrens soll eine stoffliche Verwertung der teilfluorierten Alkane, bspw. CHF_3 , C_2HF_5 und $C_2H_2F_4$, durch Erzeugung von Monomeren für die Fluorpolymerherstellung ermöglichen. Basis dieser Entwicklung ist der Einsatz von Mikroreaktoren unter der Zuhilfenahme von heterogenen Katalysatoren.

Das Mikroreaktor-konzept bietet grundsätzliche verfahrenstechnische Vorteile hinsichtlich der Verweilzeit sowie der Wärme- und Stoffübertragung bei chemischen Reaktionen. Aufgrund der hohen Reaktionsenthalpien bei den Pyrolysen von teilfluorierten Alkanen ermöglicht der Mikroreaktor einen hohen Wärmetransport in die kleinen Kanalstrukturen. Zusätzlich liefert der Mikroreaktor eine einfache Skalierbarkeit durch „Numbering-Up“ und eine erhöhte Betriebssicherheit durch die geringen Stoffmengenströme.

Nach aktuellem Stand der Technik werden Pyrolyse-reaktoren (R22-Pyrolyse) vorzugsweise aus Nickelbasislegierungen oder Ni-Stählen gefertigt. Aufgrund der starken Korrosion dieser Werkstoffe unter den Prozessbedingungen durch HF und HCl belasten Ni-haltigen

Korrosionsprodukte die entstehenden Abfallsäuren und müssen aufwendig gereinigt bzw. entsorgt werden.

Die eingesetzten Mikroreaktoren werden aus Siliziumkarbid (SiC) gefertigt, da dieses eine Umweltbelastung durch schwermetallhaltige Korrosionsprodukte bei der Pyrolyse von teilfluorierten Alkanen ausschließt und gleichzeitig eine isotherme Betriebsweise durch seine hohe Wärmeleitfähigkeit ermöglicht. Für den Einsatz unter den Prozessbedingungen wird der Werkstoff SiC an der Oberfläche durch das Aufbringen einer „Carbide Derived Carbon“-Schicht (CDC) modifiziert, um eine Korrosion der Reaktorwand gegenüber HF zu vermeiden und mögliche Dehydrierungskatalysatoren darauf abzuscheiden.

Wässrige HF ist ein azeotropes Gemisch, weshalb das wertvollste Produkt, wasserfreie HF, durch Destillation nicht zugänglich ist. Aufgrund der Stöchiometrie der Reaktionen wird mit der Zersetzung der teilfluorierten Edukte immer HF als Nebenprodukt erzeugt. In diesem Projekt soll diesem Umstand Rechnung getragen werden und die HF so aufgearbeitet werden, dass eine kommerzielle Weiterverwendung möglich ist.

Die Projektpartner bringen sich nach ihrer jeweiligen Expertise in das Projekt ein. InVerTec e.V., die Universität Bayreuth und 3M Dyneon GmbH konnten sich in den Vorläuferprojekten detaillierte Kenntnisse im Bereich der alternativen TFE-Synthese aneignen, welche die Basis für eine neuartige Prozessentwicklung bildet. Die notwendige Expertise im Bereich der Mikroreaktortechnik bringt der Partner 3M ESK ein. Eine Nutzung der anfallenden wasserfreien HF erfolgt durch Fluorchemie Stulln GmbH, als kommerzieller Hersteller von wasserfreien HF.

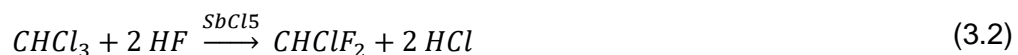
Die stoffliche Verwertung von teilfluorierten Alkanen sowie der anfallenden Nebenprodukte stellt einen wichtigen Baustein bei der von den Projektpartnern angestrebten Schließung des Fluorkreislaufes und der Reduzierung des Einsatzes chlorierter Zwischenprodukte bei der Herstellung von Fluorpolymeren dar.

3 Stand der Wissenschaft und Technik

3.1 Industrielle Herstellung von Fluormonomere – TFE, HFP und VDF

3.1.1 Erzeugung TFE (R22-Pyrolyse)

Das Monomer Tetrafluorethylen wird im Gegensatz zum Ethylen nicht im Steamcracker erzeugt, sondern muss über eine aufwendige mehrstufige Syntheseroute produziert werden. Ausgangspunkt bildet die partielle Chlorierung von Methan nach Reaktion 3.1, bei der jedoch nicht nur Trichlormethan, sondern unter anderem auch rund 7% Tetrachlormethan gebildet wird, das als unerwünschtes Nebenprodukt entsorgt werden muss. Das entstehende Mono- und Dichlormethan wird durch Kreisführung zum Trichlormethan weiter umgesetzt. Der zweite Schritt (Reaktion 3.2) stellt die Umsetzung der Trichlormethans mit Fluorwasserstoff unter Verwendung eines Antimonchlorid-Katalysators dar. Das erzeugte Difluorchlormethan (R22) wird anschließend bei 800 - 900 °C pyrolysiert. Unter Abspaltung von HCl entsteht das Radikal Difluorcarben (Reaktion 3.3), welches direkt mit einem weiteren Difluorcarben zum Tetrafluorethylen (TFE) rekombiniert (Reaktion 3.4).



Die R22-Pyrolyse wird in Rohrreaktoren durchgeführt. Es handelt sich dabei um eine Ultrapyrolyse, d.h. sehr hohe Temperaturen und sehr kurze Verweilzeiten sind notwendig. Wissenschaftliche Arbeiten hierzu existieren z.B. von [1] oder [2], während die Patente [3] und [4] die großtechnische Verwertung beschreiben. Die Reaktion ist mit ca. 64 kJ/mol stark endotherm und die Ausbeute in den Reaktoren liegt bei 30 - 40%, da bei niedrigen Umsätzen die Selektivität zum TFE hoch ist und unerwünschten Nebenprodukte lediglich in geringen Mengen auftreten. Kim gibt hierzu eine reaktionstechnische Analyse [5].

3.1.2 Erzeugung VDF

Für die Erzeugung von Vinylidenfluorid (VDF) existieren mehrere in Industrie eingesetzte Herstellungsverfahren. Eines der verbreitetsten Verfahren ist die Chlorierung von Fluorchlorkohlenwasserstoffen (FCKW) mit anschließender Dehydrochlorierung. Im Folgenden ist der Reaktionsmechanismus der Hydrofluorierung von Ethin zu HFC-152a

(Reaktion 3.5) mit anschließender Chlorierung (Reaktion 3.6) und Dechlorierung (Reaktion 3.7) zum VDF abgebildet [6].



Ein weiteres eingesetztes Verfahren (Reaktion 3.8) ist die katalytische Pyrolyse von 1,1,1-Trifluorethan (HFC-143a). Dieses Verfahren zeichnet sich durch hohe Ausbeuten und Reinheiten aus. Die Umsetzung des HFC-143a findet in einem platinbeschichtetem Inconelrohr statt, welches auf 1200 °C aufgeheizt ist. Die Kontaktzeit der Reaktion beträgt etwa 0,01 s. Die dabei entstehende Flusssäure (HF) wird durch ein Natriumfluoridbett entfernt [6].



Weitere Verfahren sind die Reaktion von Chlordifluormethan mit Methan [7], die Hydrofluorierung von 1,1,1-Trichlorethan [8] und die Dechlorierung von 1,2-Dichlor-1,1-Difluorethan [9].

3.2 Elektrochemische Fluorierung (ECF)

Die Elektrochemische Fluorierung (ECF) erzeugt ausgehend von Flusssäure und kurzkettingen Aliphaten die korrespondierenden fluorierten Kohlenwasserstoffe. Das Produktspektrum der ECF besteht je nach Einsatzstoff aus teil- und vollfluorierten Alkanen. Die direkte Erzeugung von Fluor-Alkenen über die elektrochemische Fluorierung ist nach heutigem Wissensstand nicht möglich.



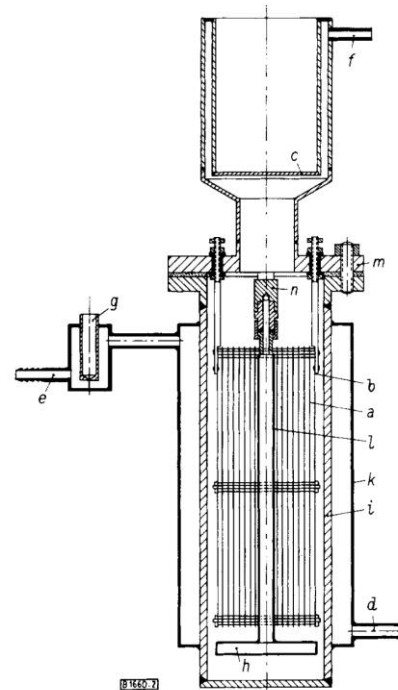
Die Betriebsdaten des Prozesses sind im Folgenden aufgeführt: Spannung: 5 – 8 V; Anodenstrom: 0,2 - 0,6 A/dm²; Elektrolyt: wasserfreie HF, mit Leitsalzen (NaF, LiF); Temperatur: 0 °C.

In Tabelle 1 sind die Produktspektren der ECF für unterschiedliche Edukte dargestellt. Die Selektivität bzgl. der vollfluorierten Alkane ist gering, so dass das Produktspektrum mit bis zu 70% aus teilfluorierten Nebenprodukten besteht. Für den Einsatzstoff Methan fällt bspw. das teilfluorierte Nebenprodukt CHF₃ in gleicher Menge wie das Wertprodukt (WP) CF₄ an.

Ähnliches ist für das Produktspektrum des perfluorierten Ethans mit den Nebenprodukten C_2HF_5 (ca. 10%) und $C_2H_2F_4$ (ca. 10%) zu beobachten.

Tabelle 1: Produktzusammensetzung bei der elektrochemischen Fluorierung sowie schematische Prozessdarstellung [10].

Feed	Produkt	Ausbeuten
CH ₄	CF ₄ (WP)	8 %
	CF ₃ H	11 %
	CF ₂ H ₂ , CFH ₃	Spuren
C ₂ H ₆	C ₂ F ₆ (WP)	16 %
	C ₂ F ₅ H	10,3 %
	C ₂ F ₄ H ₂	10 %
	CF ₄	0,3 %
C ₃ H ₈	C ₃ F ₈ (WP), C ₃ F ₇ H	insg. 30 %
	CF ₄ , C ₃ F ₆ H ₂	Spuren



Zur Schließung der Fluorkreisläufe und zur Verbesserung der Ressourcen- und Energieeffizienz soll im aktuellen Projekt der Fokus auf die in großen Mengen anfallenden teilfluorierten Nebenprodukte zur chlorfreien Monomersynthese gelegt werden. Für die weitere Verwendung im Projekt werden insb. die gasförmigen Verbindungen CHF₃, C₂HF₅ und C₂H₂F₄ näher untersucht.

3.3 Verwertung teilfluorierter Reststoffe zur Erzeugung von TFE, HFP und VDF

Die Ermittlung geeigneter Prozessfenster (Temperatur und Verweilzeit als Hauptparameter) für die Umsetzung teilfluorierter Einsatzstoffe erfolgt durch eine Literaturrecherche. Das Katalysatorsystem, dessen Trägermaterial und dessen katalytische Eigenschaften hinsichtlich des Einsatzes zur Erzeugung von TFE HFP und VDF aus den teilfluorierten Verbindungen CHF₃, C₂HF₅ und C₂H₂F₄ wird ebenfalls in der Literaturrecherche vorselektiert.

3.3.1 Thermische Pyrolyse von CHF₃

Die rein thermische Pyrolyse von CHF₃ wird in der wissenschaftlichen Literatur von mehreren Forschergruppen näher untersucht. Ein Überblick über mögliche Prozessparameter für die rein thermische Zersetzung gibt folgende Zusammenstellung.

Han et al. [11] vergleichen in ihren Untersuchungen die rein thermische Pyrolyse von CHF_3 mit der Pyrolyse von CHF_3 unter Zugabe von CH_4 . Die Versuche hierfür erfolgen in einem Rohrreaktor aus Aluminiumoxid bei Temperaturen zwischen 873 – 1173 K und Atmosphärendruck. Die experimentellen Ergebnisse zeigen, dass CHF_3 in der reinen Pyrolyse zu TFE und unter CH_4 -Zugabe zu $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_2$ umgesetzt wird. Weitere Produktgase sind HFP, CH_2F_2 , $\text{C}_2\text{H}_3\text{F}$, C_2HF_3 , C_2H_6 , C_2H_2 und CHF_2CHF_2 . Die Zersetzungsreaktion an CHF_3 wird mit einem präexponentiellen Faktor $k_0 = 5,2 \times 10^{13} \text{ 1/s}$ und einer Aktivierungsenergie $E_A = 295 \text{ kJ/mol}$ angegeben. Der erste Reaktionsschritt wird sowohl für die rein thermische als auch für die Umsetzung mit CH_4 durch die Zersetzungsreaktion des CHF_3 zu Difluorcarben (CF_2) und HF beschrieben. Des Weiteren wird die Aktivierung des CH_4 durch Kettenreaktionen, die durch H-Radikale gestartet werden, erklärt. Die experimentellen Ergebnisse zur Bildung der Haupt- und Nebenprodukte können durch kleine Modifikationen mit dem NIST HFC und GRI-Mechanismus beschrieben werden.

Zhang et al. [12] führten die Pyrolyse von CHF_3 in einem Edelstahlreaktor bei Atmosphärendruck durch. Die untersuchten Temperaturen liegen im Bereich von 600 - 850 °C bei Verweilzeiten von 2 – 15 s. Die Zersetzung von CHF_3 wird ab einer Temperatur von 650 °C beobachtet. Mit einem Anstieg der Reaktionstemperatur sowie einer Zunahme der Verweilzeit wird die Pyrolysereaktion verstärkt. Daraus resultiert ein hoher Umsatz bzgl. CHF_3 und die Ausbeute der Hauptprodukte C_2F_4 und C_3F_6 sowie der Nebenprodukte HF und *i*- C_4F_8 nimmt zu. Es ist zu beachten, dass für die Produktbildung von TFE ein Maximum durchlaufen wird und die Konzentration in der Folge abnimmt. Die erzeugte Produktverteilung wird durch die Bildung, Dimerisierung, Trimerisierung und weitere Reaktionen des CF_2 -Radikals erklärt. Die Ergebnisse decken sich gut mit den Ausbeuten an HF und weiteren experimentellen Untersuchungen.

Die Experimente von *Wang et al.* [13] zur Untersuchung der Pyrolyse von CHF_3 (R23) zu C_2F_4 (TFE) und C_3F_6 (HFP) werden in einem Nickelreaktor bei Temperaturen zwischen 700 - 900 °C und Verweilzeiten von 4 - 40 s durchgeführt. Neben den Zielprodukten TFE, HFP und *cyc*- C_4F_8 können die Nebenprodukte C_3F_8 , C_2HF_5 , $\text{CF}_3\text{C}=\text{CCF}_3$, $\text{CF}_2=\text{CHCF}_3$, $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CFCF}_3$, *n*- C_4F_{10} , $\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}_3$, $\text{CF}_2=\text{C}(\text{CF}_3)_2$ (PFiB) und C_5F_{10} mittels eines GC-MS identifiziert werden. Aufgrund der Massenbilanzen und den gemessenen HF- und Oligomerbildungsrate wird ein Mechanismus vorgeschlagen, bei dem TFE und HFP bei hohen Temperaturen und langen Verweilzeiten in Oligomere umgewandelt werden. Die gewonnenen Daten werden von *Wang et al.* in einen detaillierten Pyrolysemechanismus und ein kinetisches Modell überführt. Die Simulationsergebnisse aus den kinetischen Computermodellen zeigen dabei eine gute Übereinstimmung mit den Messwerten aus den Pyrolyseexperimenten.

3.3.2 Katalytische Pyrolyse von CHF_3

Zur Erhöhung von Selektivität und Umsatz der perfluorierten Kohlenwasserstoffe hinsichtlich der Wertprodukte TFE und HFP wird der Einsatz von heterogenen Katalysatoren überprüft. In der Literatur werden für die Umsetzung von CHF_3 mehrere Katalysatorsysteme beschrieben.

Han et al. [14] beschreiben die Reaktion von CHF_3 mit CH_4 an CaBr_2 -Katalysatoren zur Erzeugung von $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_2$ (VDF) im Temperaturbereich von 400 - 900 °C. Neben der katalytischen Pyrolyse wird auch die rein thermische Umsetzung von CHF_3 mit CH_4 untersucht, um den Mechanismus der jeweiligen Reaktion zu verstehen. Der Vergleich zwischen der reinen Gasphasenreaktion und der Reaktion unter Zugabe von CaBr_2 zeigt, dass der Umsatz der Reaktion v.a. im Bereich niedriger Temperaturen deutlich erhöht wird. Zusätzlich wird unter rein thermischen Versuchsbedingungen TFE in großen Mengen detektiert. Durch die Zugabe von CaBr_2 wird die TFE-Bildung nahezu gestoppt, während die Bildungsrate von VDF bis zu 880 °C deutlich ansteigt. Eine Begründung liegt in der starken Reaktion des CHF_3 mit CaBr_2 zu CaF_2 . Die Nebenreaktionen von Br , CH_4 und CBrF_3 nehmen eine wichtige Rolle bei der erhöhten Bildung von VDF ein.

Zur Anwendung einer katalytischen Reaktion im Mikroreaktor soll der Katalysator auf die CDC-Schicht aufgebracht werden. Der Schwerpunkt der folgenden Veröffentlichungen liegt auf Systemen mit reinen Kohlenstoffträger-Materialien und Katalysatoren auf Kohlenstoffträgern, die zur Pyrolyse von CHF_3 eingesetzt werden.

Yang et al. [15] untersuchen die Pyrolyse von CHClF_2 (R22), CHF_3 (R23) und Hexafluorpropylenoxid (HFPO) unter Verwendung verschiedener Trägermaterialien wie Aktivkohle und porösem Aluminiumfluorid. Während der Pyrolyseversuche konnte einzig die Bildung von Komponenten, welche CF_3 -Gruppen enthalten, aber keine TFE-Synthese nachgewiesen werden. Die Pyrolyse läuft an den Trägermaterialien im Vergleich zur rein thermischen Pyrolyse nach einem anderen Mechanismus ab und wird durch die Disproportionierungsreaktion des CF_2 -Carben an der Oberfläche der Trägermaterialien begründet. Dabei werden CF_3 -Radikale und Kohlenstoff an den Oberflächen gebildet.

Han et al. [16] beschreiben ein Katalysatorsystem auf Basis von Aktivkohle mit einer katalytisch aktiven Kaliumkomponente (K_2O), die im Temperaturbereich von 873 bis 1173 K bei einer Raumgeschwindigkeit von 4300 h^{-1} untersucht wird. Dabei zeigte sich, dass ein 10-fach höherer Umsatz gegenüber der rein thermischen Pyrolyse erreicht wird. Das erzeugte Produktspektrum besteht zum größten Teil aus TFE und HFP, wobei Selektivitäten von 55% zu TFE und 35% zu HFP unter optimalen Prozessbedingungen erzielt werden. Die als hauptsächliches Nebenprodukt auftretende Flusssäure (HF) reagiert mit dem Katalysator ab und setzt das katalytisch aktive K_2O zu KF um. Eine Inaktivierung des Katalysators durch das entstehende KF wird nicht nachgewiesen, wodurch eine katalytische Aktivität des KF nicht ausgeschlossen wird.

Für das Projektziel, ein Katalysatorsystem per Wash-Coat auf die CDC-Schicht der Reaktorwand aufzubringen, stellt das von *Han et al.* vorgestellte System die geeignete Wahl dar. Das Trägermaterial aus Aktivkohle kann durch den elementaren Kohlenstoff der CDC-Schicht substituiert werden. Die katalytisch aktive Kaliumphase wird analog zum beschriebenen System über eine Imprägnierung der CDC-Schicht, die auf die Kanalstruktur des Mikroreaktors aufgebracht wurde, mit einer KNO_3 -Lösung hergestellt.

3.3.3 Thermische Pyrolyse von Pentafluorethan (C_2HF_5)

Die thermische Zersetzung von Pentafluorethan (C_2HF_5 , HFC-125) wird von *Tschuikow-Roux et al.* im Temperaturbereich von 1180 - 1470 K und bei 2900 - 4000 Torr durchgeführt. Die Untersuchungen zeigen, dass der grundsätzliche Prozessschritt bei 1200 K die Abspaltung von Fluorwasserstoff unter TFE-Bildung ist. Die Reaktion ist 1. Ordnung bezüglich der Zersetzung von Pentafluorethan mit $k_0=13,6$ 1/s und $E_A=71,6$ kJ/mol. Bei einer Erhöhung der Temperatur auf 1400 K kann die Bildung der Nebenprodukte CHF_3 , CH_2F_2 , C_2F_6 und 1,1,2,2- $C_2H_2F_4$ mit der Radikalbildung durch das Aufbrechen von C-C Bindungen erklärt werden [17].

Die Untersuchungen von *Aviyente et al.* [18] bauen auf den Messungen von *Tschuikow-Roux* auf und versuchen die verschiedenen Produktgaszusammensetzung bei unterschiedlichen Temperaturen mittels der RRKM-Theorie zu erklären. Die Untersuchungen bestätigen, dass TFE hauptsächlich bei 1200 K entsteht und der C-C Bindungsbruch bei 1400 K möglich ist.

Ting et al. [19] führt die thermische Zersetzung von Pentafluorethan (HFC-125) im Temperaturbereich von 600 – 850 °C in einem Edelstahlreaktor durch. Die erzielten Ergebnisse zeigen, dass die Zersetzungsreaktion von Pentafluorethan erst ab einer Temperatur von 700 °C beginnt. Mit steigender Temperatur und Verweilzeit ist ein Anstieg des Umsatzes zu beobachten. Die gemessenen Produktgase setzten sich hauptsächlich aus den fünf Komponenten ($CF_2=CFCF_3$, CHF_3 , $CF_2=CF_2$, CF_3CHCF_2 , HF, $CF_2=C(CF_3)_2$) zusammen. Die Produktgaszusammensetzung variiert dabei mit der Temperatur und der Verweilzeit. Die gebildete Menge an HFP ist dabei relativ hoch und nimmt mit steigender Temperatur zu. Die Bildung von TFE erreicht bei einer Temperatur von 750 °C ihr Maximum und nimmt bei höheren Temperaturen ab. Bei Temperaturen >850 °C tritt verstärkt die Bildung von toxischem PFiB und HF auf.

Cobos et al. [20] versuchen die thermische Zersetzung von C_2HF_5 durch Stoßwellenexperimente über die Bildung von CF_2 -Radikalen zu erklären. Der untersuchte Temperaturbereich liegt zwischen 1400 - 2000 K in einer Argon-Atmosphäre. Die Ergebnisse verdeutlichen eine Spaltung der C-C Bindung und keine Abspaltung von HF-Molekülen. Durch eine Erhöhung der Eduktkonzentration von 60 ppm auf 100 ppm konnte eine Verzögerung der CF_2 -Bildung beobachtet werden, wobei die Ausbeute von zwei CF_2 -Radikalen bei der Zersetzung von C_2HF_5 nahezu konstant bleibt. Dies wird mit der direkt nachfolgenden bimolekularen Reaktion zu ähnlich stabilen Verbindungen wie z. B. CHF_3 erklärt, welches mit einer langsameren Reaktionsgeschwindigkeit zu CF_2 -Radikale weiterreagiert.

3.3.4 Thermische Pyrolyse von 1,1,2,2-Tetrafluorethan ($C_2H_2F_4$)

Philips et al. vergleicht die Reaktionsrate für die Abspaltung von HF-Molekülen an 1,1,2-Trifluorethan und 1,1,2,2-Tetrafluorethan in einem weiten Druckbereich von 5 - 45 Torr und einem Temperaturbereich von 393 – 597 K [21]. Die Moleküle werden über die Rekombination von Radikalen erzeugt, welche zum einen aus der Photolyse von 1,1,3,3-Tetrafluoracetone und zum anderen der Photolyse von 1,3-Difluoracetone stammen. Das ermittelte Verhältnis der Reaktionsraten aus HF-Abspaltung zu Deaktivierung durch Kollision

beträgt bei Raumtemperatur 0.0015 cm für $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_4$. Die Aktivierungsenergie für die HF-Abspaltung aus $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_4$ ergibt sich zu 63 kcal/mol .

Die thermische Zersetzung von 1,1,2,2-Tetrafluorethan wird von *Millward et al.* [22] unter Argon (0,6% $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_4$; 99,4% Ar) in einem Stoßwellenreaktor durchgeführt. Die untersuchten Zersetzungstemperaturen liegen zwischen $1200 - 1400 \text{ K}$ und der Druck beträgt 400 kN/m^2 . Für die untersuchte Verweilzeit von ca. 1 ms können Aktivierungsenergien von 293 kJ/mol und Stoßfaktoren k_0 von 10^{12} s^{-1} ermittelt werden.

Neben der thermischen Zersetzung von 1,1,2,2-Tetrafluoroethan führen *Millward et al.* Stoßwellenexperimente zur Ermittlung der kinetischen Parameter der Zersetzung von 1,1,1,2-Tetrafluoroethane durch [23]. Die Untersuchungen erfolgen in einem Stoßwellenreaktor im Temperaturbereich von $1170 - 1410 \text{ K}$ bei Drücken von $2850 - 3800 \text{ Torr}$. Die Hauptreaktion beinhaltet die HF-Abspaltung aus $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_4$, allerdings werden mit einem Radikal-Mechanismus die Nebenprodukte der Reaktion durch ein Aufbrechen der C-C erklärt. Die ermittelten Stoßfaktoren und Aktivierungsenergie der Reaktion betragen $10^{13,42} \text{ 1/s}$ und $70,7 \text{ kcal/mol}$.

3.3.5 Thermische Pyrolyse Tetrafluorcyclobutan (TFCB)

Im Gegensatz zu PTFE, das zu 100% aus Tetrafluorethylen hergestellt werden kann, werden für spezielle Polymere eine Vielzahl von chemisch modifizierten Comonomeren, wie z.B. Vinylidenfluorid (VDF; $\text{C}_2\text{F}_2\text{H}_2$) benötigt. Diese müssen analog zum TFE über eine aufwendige Chlormittlerchemie hergestellt werden. Ökologisch sinnvolle und technisch machbare Prozessrouten als Alternative für die Chlorsubstitution sind zurzeit nicht verfügbar

Ein neuer Ansatz zur chlorfreien Herstellung von Vinylidenfluorid beinhaltet zwei Prozessschritte. Der erste Prozessschritt umfasst die Dimerisierung von Ethen und Tetrafluorethen zu Tetrafluorcyclobutan (Ethylen-Tetrafluorethylen-Dimer).

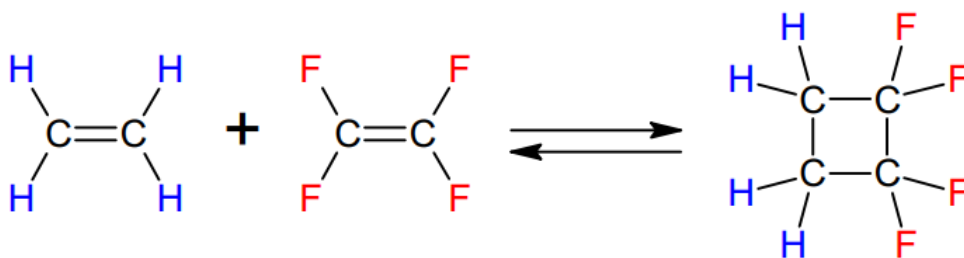


Abbildung 1 Dimerisierung von Ethen und Tetrafluorethen zu Tetrafluorcyclobutan.

Der zweite Prozessschritt beschreibt die Pyrolysereaktion von Tetrafluorcyclobutan zur symmetrischen Spaltung in das Zielprodukte Vinylidenfluorid (VDF).

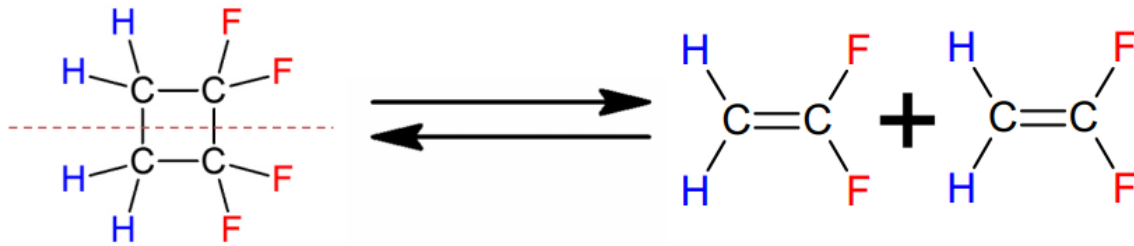


Abbildung 2 Symmetrische Spaltung von Tetrafluorcylobutan.

Die Spaltungsreaktion von Tetrafluorcylobutan wird von *Conlin et al.* in der Gasphase im Temperaturbereich von 485 – 593 °C und bei Drücken von 5 – 9 Torr beschrieben [24]. Die beiden ermittelten Zersetzungswege sind jeweils 1. Ordnung und können für das Produkt 1,1-Difluorethylen (VDF) mit $k_{0,1}=4,6 \cdot 10^6$ 1/s und $E_A=292$ kJ/mol sowie für das Produkt TFE mit $k_{0,2}=4,3 \cdot 10^6$ 1/s und $E_A=308$ kJ/mol beschrieben werden.

Coffman et al. führen ihre Untersuchungen zur Dimersierung von Ethen und Tetrafluorethen zu Tetrafluorcylobutan bei 150 °C und einer Verweilzeit von 8 h durch [25].

Die Erzeugung von VDF erfolgt in Patent US 2733278 durch *Anderson et al.* mittels der Spaltung von Tetrafluorcylobutan in einem auf 750 – 900 °C beheizten Rohrreaktor. Der untersuchte Druckbereich reicht von wenigen Millimetern Quecksilbersäule bis Atmosphärendruck. Aufgrund der Begünstigung der Spaltungsreaktion bei Unterdruck wird dieser auf 67 mbar eingestellt [26].

Das Patent US 3996301 A der Firma Philips Petroleum Company beschreibt den Prozess zum Cracken von Tetrafluorcylobutan zur VDF-Erzeugung bei 500 – 900 °C und niedrigen Drücken von 50 psig. Als Inertkomponenten werden N_2 , He und CF_4 eingesetzt. Die beschriebenen Verweilzeiten hängen stark von den restlichen verfahrenstechnischen Parametern ab und liegen je nach Betriebsweise im Bereich von 1 s bis zu 10 min. Bezogen auf die Eduktkomponente Tetrafluorcylobutan werden Umsätze von 20 - 60% erreicht [27].

Die Herstellung von Tetrafluorcylobutan erfolgt im Patent US 3662009 A der Firma Philips Petroleum Company durch die Reaktion von Ethylen und Tetrafluorethylen in Rohrreaktoren mit geringen Durchmessern bei Temperaturen von 300 – 450 °C und Drücken von 0,5 – 5000 psig, wobei höhere Drücke bevorzugt werden. Zusätzlich wird das Verhältnis der ungesättigten zu gesättigten Einsatzstoffen mit 20:1 angegeben [28].

Im Patent WO 2000075092 A1 beschreiben Manzer et al. die Erzeugung von Tetrafluorcylobutan bei Temperaturen von 300 – 450 °C, Drücken von 2 – 10 atm. und Verweilzeiten von 60 – 120 s [29].

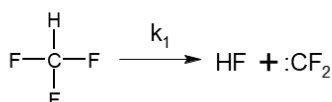
3.4 Reaktionstechnische Untersuchungen

Die Abspaltung von HF-Molekülen oder die Dehydrierung von teilfluorierten Alkanen zur Bildung von Fluormonomeren sind sehr stark endotherme Reaktionen. Die thermisch induzierte Spaltungsreaktion von CHF_3 hat die Bildung von einem Difluorcarbenradikal ($:\text{CF}_2$) und eines HF-Moleküls zur Folge (s. 3.1). Die Bildung von TFE erfolgt durch die Dimerisierung des CF_2 -Radikals. Die Dimerisierungsreaktion des Difluorcarbens erfolgt ohne Aktivierungsenergie und extrem schnell. Die Reaktionsrate ist somit Temperatur unabhängig [30].



Die Folgereaktion des gebildeten TFE mit weiteren CF_2 -Radikalen führt zur Synthese von HFP. Das Reaktionsnetzwerk für die Pyrolyse von CHF_3 ist in Abbildung 3 zu sehen.

Trifluormethan



Difluorcarben

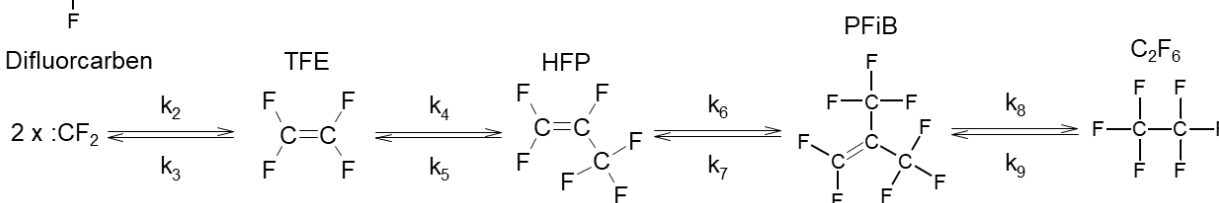


Abbildung 3 Reaktionsnetzwerk für die thermische Zersetzung von CHF_3 .

Die TFE-Ausbeute ergibt sich bei der Verwendung von CHF_3 nach 3.4.

$$A_{\text{TFE}} = \frac{[\text{TFE}]}{[\text{CHF}_3, 0]} \frac{1}{2} = S_{\text{TFE}} U_{\text{CHF}_3} \quad (3.4)$$

bezüglich C_2HF_5 und $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_4$ ist die Ausbeute nach 3.5 und 3.6 definiert.

$$A_{\text{TFE}} = \frac{[\text{TFE}]}{[\text{C}_2\text{HF}_5, 0]} = S_{\text{TFE}} U_{\text{C}_2\text{HF}_5} \quad (3.5)$$

$$A_{\text{TFE}} = \frac{[\text{TFE}]}{[\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_4, 0]} = S_{\text{TFE}} U_{\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_4} \quad (3.6)$$

Die Konzentration einer Komponente wird geklammert angegeben. Der Index 0 bezeichnet die Startkonzentration (s. 3.8).

$$[\text{CHF}_3, 0] = c_{\text{CHF}_3}|_{t=0} \quad (3.7)$$

Nach 3.1 bis 3.3 ist der rein formelle Ansatz eine Reaktion 1. Ordnung. Die Reaktionsrate von CHF_3 ist nach 3.8 definiert.

$$-r_{\text{CHF}_3} = -\frac{d[\text{CHF}_3]}{d\tau} = k_{\text{CHF}_3}[\text{CHF}_3] \quad (3.8)$$

Die Trennung der Variablen und anschließende Integration ergibt Gleichung 3.9 und 3.10.

$$\int \frac{d[\text{CHF}_3]}{[\text{CHF}_3]} = -k_{\text{CHF}_3} \int d\tau \rightarrow \ln([\text{CHF}_3]) = A - k_{\text{CHF}_3}\tau \quad (3.9)$$

$$[\text{CHF}_3](\tau) = e^{A - k_{\text{CHF}_3}\tau} = B e^{-k_{\text{CHF}_3}\tau} \quad (3.10)$$

Anhand der Anfangsbedingung nach 3.11 wird die Integrationskonstante B bestimmt. Die Startbedingung ist, dass zum Zeitpunkt Null die Eingangskonzentration vorliegt.

$$[\text{CHF}_3](\tau = 0) = [\text{CHF}_3, 0] = B \quad (3.11)$$

Die zeitabhängige Eduktkonzentration ergibt sich für eine Reaktion 1. Ordnung im Rohrreaktor nach 3.12.

$$[\text{CHF}_3](\tau) = [\text{CHF}_3, 0] e^{-k_{\text{CHF}_3}\tau} \quad (3.12)$$

Der Umsatz berechnet sich nach 3.13.

$$U_{\text{CHF}_3} = \frac{[\text{CHF}_3, 0] - [\text{CHF}_3](\tau)}{[\text{CHF}_3, 0]} = \frac{[\text{CHF}_3, 0] - [\text{CHF}_3, 0] e^{-k_{\text{CHF}_3}\tau}}{[\text{CHF}_3, 0]} = 1 - e^{-k_{\text{CHF}_3}\tau} \quad (3.13)$$

Aus Gl. (3.13) wird ersichtlich, dass der Umsatz für eine Reaktion 1. Ordnung konzentrationsunabhängig ist.

Die Ausbeute der einzelnen Spezies lässt sich durch Einsetzen von Gleichung 3.13 in 3.4 berechnen.

$$A_{\text{TFE}} = S_{\text{TFE}} U_{\text{CHF}_3} = S_{\text{TFE}} (1 - e^{-k_{\text{CHF}_3}\tau}) \quad (3.14)$$

Die Selektivität wird über die Konzentration der gebildeten Komponente bezogen auf die Konzentrationsdifferenz der Einsatzkomponente nach Gleichung 3.15 errechnet.

$$S_{\text{TFE}} = \frac{[\text{TFE}]}{[\text{CHF}_3, 0] - [\text{CHF}_3]} \quad (3.15)$$

Für die Pyrolyse von Fluorkohlenwasserstoffen folgt die Reaktionsgeschwindigkeit $k(T)$ einem Arrheniusansatz [31] nach Gleichung 3.16, mit der Gaskonstante R , dem Häufigkeitsfaktor $k_{\text{CHF}_3,0}$ und der Aktivierungsenergie E_A . E_A und $k_{\text{CHF}_3,0}$ werden durch eine Auftragung im Arrheniusdiagramm ermittelt.

$$k_{\text{CHF}_3}(T) = k_{\text{CHF}_3,0} e^{-\frac{E_A}{RT}} \quad (3.16)$$

Unter der Annahme, dass CHF_3 zu je einem $:\text{CF}_2$ und einem HF-Molekül zerfällt und das Difluorcarben ($:\text{CF}_2$) weiter zum TFE reagiert, werden die auf Abbildung 3 basierenden Bilanzgleichungen aufgestellt. Die notwendigen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten lassen sich aus den Umsätzen der jeweiligen Pyrolyseversuche bestimmen.

$$r_{\text{CHF}_3} = \frac{d[\text{CHF}_3]}{d\tau} = -k_1(T)[\text{CHF}_3] \quad (3.17)$$

$$r_{\text{CF}_2} = \frac{d[\text{CF}_2]}{d\tau} = k_1(T)[\text{CHF}_3] - k_2(T)[\text{CF}_2]^2 + k_3(T)[\text{TFE}] - k_4(T)[\text{CF}_2] \cdot [\text{C}_2\text{F}_4] + k_5(T)[\text{C}_3\text{F}_6] - k_6(T)[\text{C}_3\text{F}_6] \cdot [\text{CF}_2] \quad (3.18)$$

$$r_{\text{C}_2\text{F}_4} = \frac{d[\text{C}_2\text{F}_4]}{d\tau} = k_2(T)[\text{CF}_2]^2 - k_3(T)[\text{C}_2\text{F}_4] - k_4(T)[\text{C}_2\text{F}_4] \cdot [\text{CF}_2] + k_5(T)[\text{C}_3\text{F}_6] \quad (3.19)$$

$$r_{\text{C}_3\text{F}_6} = \frac{d[\text{C}_3\text{F}_6]}{d\tau} = k_4(T)[\text{C}_2\text{F}_4] \cdot [\text{CF}_2] - k_5(T)[\text{C}_3\text{F}_6] - k_6(T)[\text{C}_3\text{F}_6] \cdot [\text{CF}_2] + k_7(T)[\text{PFiB}] \quad (3.20)$$

$$r_{\text{PFiB}} = \frac{d[\text{PFiB}]}{d\tau} = k_6(T)[\text{C}_3\text{F}_6] \cdot [\text{CF}_2] - k_7(T)[\text{PFiB}] - k_8(T)[\text{PFiB}] \quad (3.21)$$

$$r_{\text{F116}} = \frac{d[\text{F116}]}{d\tau} = k_8(T)[\text{PFiB}] \quad (3.22)$$

Die Berechnung der Verweilzeit erfolgt nach 3.25:

$$\tau = \frac{V_{\text{Reaktor}}}{\dot{V}_{\text{Feed}}(T)} = \frac{L_{\text{Reaktionszone}}}{u_{\text{Feed}}(T)} \quad (3.23)$$

Für die Berechnung der Verweilzeit ist die temperaturkorrigierte Strömungsgeschwindigkeit bei Reaktionsbedingungen nach 3.26 zu verwenden:

$$u_{\text{Feed}}(T) = \frac{T_{\text{Reaktor}}}{T_0} u_{\text{Leerrohr}|T_0} \quad (3.24)$$

3.5 Erzeugung von Carbide derived Carbon (CDC)

Die Auswahl eines für die Reaktionsbedingungen geeigneten Werkstoffes ist für den Projektverlauf von entscheidender Bedeutung. Ziel ist die Verwendung eines oberflächenmodifizierten SiC-Reaktors, bei dem die Oberfläche durch Ätzung in Kohlenstoff umgewandelt wird. Diese Werkstoffe werden als Carbide-derived carbon (CDC) Werkstoffe bezeichnet.

Der entscheidende Vorteil ist, neben der chemischen und thermischen Beständigkeit, die gut einstellbare Porenstruktur in der Oberfläche, was gerade für die Anwendung als Katalysatorträger vorteilhaft ist. Durch selektives Entfernen der Metallionen aus einem kompakten Karbid, wie Siliziumkarbid, entsteht ein auf der Oberfläche meso-/mikroporöses Kohlenstoffmaterial. Die Extraktion der Siliziumatome erfolgt durch die Ätzung mit Halogenen. In Reaktion (2) ist die Umsetzung von Siliziumkarbid und Chlorgas zu Siliziumchlorid und Kohlenstoff gezeigt.



Je nach Prozessführung erfolgt die Bildung von amorphem Kohlenstoff, der sphärische, polyhedrale, tubulare oder diamantähnliche Strukturen ausbilden kann [32]. Das thermodynamische Gleichgewicht der Reaktion (2) wurde mit Hilfe der Software HSC berechnet und ist in Abbildung 4 gezeigt. Die Randbedingungen waren 1000 °C und 1 bar bei einer Variation des Chlorpartialdruckes.

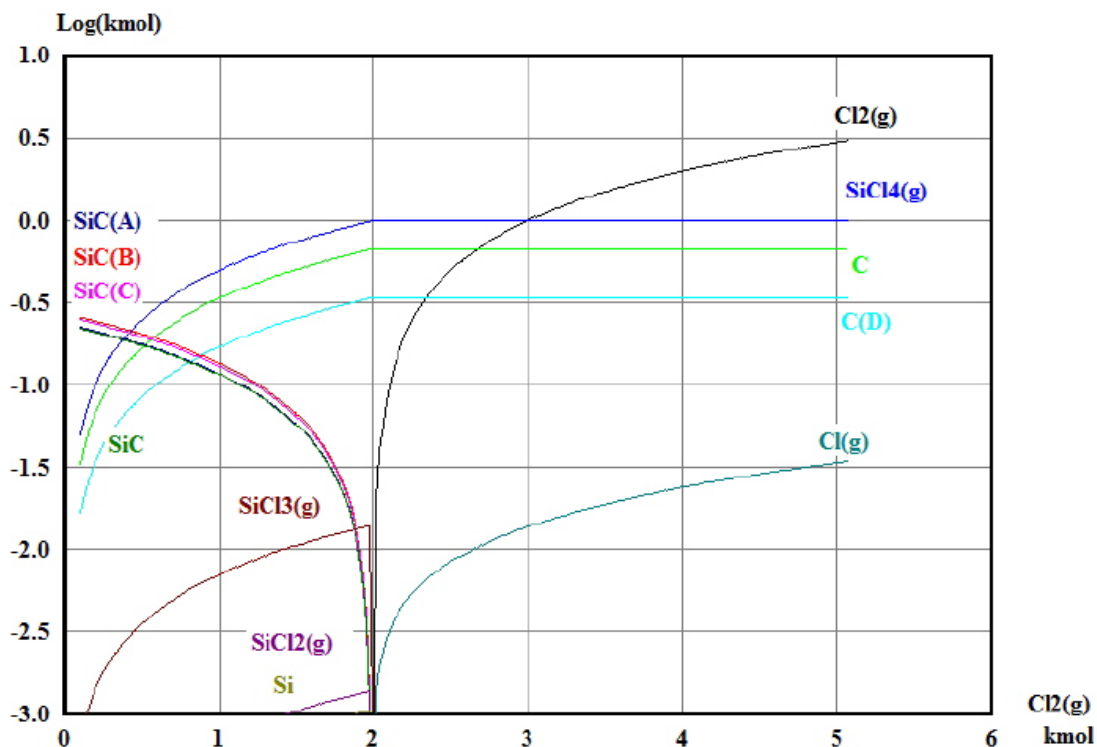


Abbildung 4 Berechnung des thermodynamischen Gleichgewichtes von Reaktion (2) bei Variation des Chlorpartialdruckes und 1000 °C.

Es ist zu erkennen, dass bei überstöchiometrischem Cl_2 Anteil neben Siliziumtetrachlorid und Kohlenstoff keine weiteren Produkte entstehen und das Siliziumcarbid nicht mehr stabil ist. Die Bildung von elementarem Kohlenstoff findet bei steigenden Temperaturen (800 - 1000 °C) bevorzugt statt [33].

Für den Einsatz als Katalysatorträger ist die spezifische Oberfläche des Materials von großer Bedeutung, um dem System möglichst viele aktive Katalysatorzentren anbieten zu können. Für die Aufbringung des Katalysators auf das chemisch inerte Kohlenstoffsubstrat bietet sich eine Nassimprägnierung an. Die katalytisch aktive Komponente wird hierbei aus einer Lösung auf das Trägermaterial abgeschieden und anschließend konditioniert [34].

4 ZIEL DES VORHABENS

Das Ziel des Projektes ist die chlorfreie Herstellung unterschiedlicher Fluoralkene, wie bspw. Vinylidenfluorid (VDF), Tetrafluorethylen (TFE) und Hexafluorpropylen (HFP), aus Nebenprodukten der elektrochemischen Fluorierung. Ausgehend von diesen teilfluorierten kurzkettigen Kohlenwasserstoffen sollen thermische oder katalytische Pyrolyseverfahren entwickelt werden, die eine kontinuierliche Prozessführung zur Erzeugung von Fluormonomeren ermöglichen.

Im Projekt sollen die Fluormonomersynthesen in einem Hochtemperatur-Mikroreaktor durch Umsetzung teilfluorierter Alkane, wie bspw. CHF_3 , C_2HF_5 oder $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_4$, durchgeführt werden. Das Mikroreaktor-konzept bietet dabei grundsätzliche verfahrenstechnische Vorteile hinsichtlich Verweilzeit sowie Wärme- und Stoffübertragung bei chemischen Reaktionen. Zusätzlich soll untersucht werden, inwieweit durch den Einsatz heterogener Katalysatoren der Umsatz erhöht und die Reaktionstemperatur abgesenkt werden kann.

Im industriellen Maßstab werden Pyrolysereaktoren unter vergleichbaren Reaktionsbedingungen (z. B. R22-Pyrolyse) aus Nickelbasislegierungen, Ni-Stählen oder Platin gefertigt. Die in Spuren vorhandenen Ni-haltigen Korrosionsprodukte belasten die entstehenden Abfallsäuren, so dass diese entsorgt werden müssen. Im Projekt wird modifiziertes Siliziumkarbid (SiC) als Reaktorwerkstoff untersucht, da es eine hohe Wärmeleitfähigkeit aufweist, die eine nahezu isotherme Betriebsweise des Reaktors ermöglicht. Die Reaktorwand muss zum Schutz des SiC vor auftretender HF und zur Aufbringung von Katalysatoren an der Oberfläche modifiziert werden.

Neben den Fluormonomeren wird bei den durchgeführten Pyrolysen wasserfreie HF durch die Spaltungsreaktionen frei. Im Projekt soll die Entwicklung einer Verfahrensrouten zur Nutzung dieses Wertprodukts untersucht werden.

Die Zielsetzung des Projektes lässt sich in 6 Teilziele untergliedern:

- Chlorfreie Herstellung von Vinylidenfluorid durch Pyrolyse von Tetrafluorcylobutan (Ethylen-Tetrafluorethylen-Dimer).
- Verwendung verfügbarer aber bisher nicht adäquat nutzbarer teilfluorierter Alkane.
- Identifizierung von thermischen oder katalytischen Syntheseparametern.
- Entwicklung eines neuen Mikroreaktors auf Basis der erzielten Parameter.
- Entwicklung eines schwermetallfreien keramischen Mikroreaktors zur Vermeidung einer Schwermetallbelastung von Abwässern/Abfallsäuren durch Korrosionsprodukte der Reaktoren.
- Entwicklung einer alternativen Verfahrensrouten zur Nutzung der im Prozess anfallenden wasserfreien HF.

5 ARBEITSPLAN

AP1: Aufbau eines SiC-Mikroreaktors und einer Versuchsanlage zur Umsetzung von teilfluorierten Einsatzstoffen	<ul style="list-style-type: none"> • Auslegung und Bau eines SiC-Mikroreaktors sowie Integration in die aus Vorprojekten nutzbare Peripherie (LSWV, InVerTec) • Konstruktion und Fertigung des vollkeramischen Mikroreaktors (ESK) • Verfahrenstechnische Reaktorauslegung anhand thermodynamischer und strömungs-mechanischer Berechnungen sowie der Reaktionskinetik der TFE-Synthese (InVerTec) • Konstruktive Reaktorauslegung in Abhängigkeit der Reaktortemperaturen, dem benötigten Wärmetransport durch die Reaktorwand für die endothermen Reaktionen und den realisierbaren Strömungsquerschnitten in den Kanälen (ESK, InVerTec) • Detail Engineering und Aufbau der Anlage (InVerTec) • Umsetzung der CDC-Oberflächenmodifikation in dem bestehenden Reaktor (LSWV) • Vorversuche mit dem Mikroreaktor und die Inbetriebnahme der Gesamtanlage (InVerTec)
AP2: Funktionalisierung des SiC-Reaktors	<ul style="list-style-type: none"> • Optimierung der Prozessbedingungen zur CDC-Beschichtung anhand von SiC-Proben (LSWV) • Übertragung des Beschichtungskonzepts auf den Mikroreaktor (LSWV) • Überprüfung des Schichtwerkstoffes hinsichtlich seiner Stabilität unter Prozessbedingungen durch Korrosionsuntersuchungen (LSWV, InVerTec) • Katalytische Beschichtung der mikroporösen CDC-Schicht durch Aufbringung eines Wash-Coat (LSWV) • Auswahl geeigneter Katalysatoren für die Umsetzung teilfluorierter Reststoffe (3M Dyneon) • Materialwissenschaftliche Charakterisierung der CDC-Beschichtungen (LSWV)
AP3: Versuche zur Umsetzung von fluorierten Alkanen zu Alkenen	<ul style="list-style-type: none"> • Rein thermische Pyrolyse von Monosubstanzen wie C_2F_5H, $C_2F_4H_2$ und CHF_3 bei Temperaturen zwischen 800 und 1150 °C (InVerTec) • Überprüfung weiterer Einsatzstoffe, wie beispielsweise Tetrafluorocyclobutan (InVerTec) • Untersuchung der Pyrolyse teilfluorierter Kohlenwasserstoffe an Katalystoren zur Absenkung der Reaktionstemperatur bei gleichbleibenden Selektivitäten und Umsätzen (InVerTec) • Vergleich der katalytischen mit der rein thermischen Prozessführung hinsichtlich der Eignung der Produktgasmischung zur Weiterverarbeitung (3M Dyneon, InVerTec) • Untersuchung der Reaktoren nach Abschluss der Versuche zur Vorhersage von möglichen Standzeiten durch eine Beurteilung der Korrosionsschäden (LSWV, InVerTec)
AP4: Bewertung und Konzeption zum Scale-Up des Verfahrens	<ul style="list-style-type: none"> • Ermittlung eines Konzepts zur Skalierung des Prozesses in den halbtechnischen Maßstab (InVerTec) • Übertragung der Prozessführung auf das Mikroreaktor-konzept (InVerTec) • Abschätzung des Energiebedarfs im Vergleich zu klassischen Rohrreaktoren (InVerTec) • Standzeitbeurteilung der entwickelten Werkstoffe (InVerTec) • Erstellung einer LCA aus den Daten der Laborversuche für die Herstellung von TFE/HFP aus teilfluorierten Alkanen (InVerTec)
AP5: Konzept zur Übertragung des Werkstoffkonzept	<ul style="list-style-type: none"> • Erstellung einer Liste mit vergleichbaren Reaktionsbedingungen (3M Dyneon, 3M ESK, InVerTec) • Übertragung des Reaktorkonzepts auf weitere Hochtemperaturreaktionen (3M Dyneon, 3M ESK, InVerTec)

es auf weitere Reaktoren bzw. Reaktionen	
AP6: Konzept zur destillativen Aufarbeitung von Flusssäure	<ul style="list-style-type: none"> • Konzept zur destillativen Aufarbeitung von Flusssäure • Auslegung der Trennprozesse (Fluorchemie) • Bewertung der auftretenden Stoffströme bei der destillativen Anreicherung (Fluorchemie) • Werkstoffauswahl (Fluorchemie, InVerTec) • Ökologische und wirtschaftliche Bewertung der Destillation im Vergleich zu anderen Verfahren der Aufarbeitung/Nutzung von HF-Restsäuren aus der elektrochemischen Fluorierung (Fluorchemie) • Konzept zur Integration der aufkonzentrierten Säuren in den Stoffkreislauf (Fluorchemie)

Das Projekt war auf 2 Jahre befristet und wurde kostenneutral um 4 Monate verlängert. Die Parameterstudien im SiC-Mikroreaktor und im katalytischen Rohrreaktor sollten am Ende des Projektes die notwendigen Parameter für eine konzeptionelle Untersuchung des Scale-Up liefern.

6 Anlagenaufbau

Die Umsetzung teilfluorierter Einsatzstoffe zur Gewinnung von perfluorierten Alkenen erfolgt bei erhöhten Temperaturen und unter Bildung gefährlicher Nebenprodukte. Zur Erhöhung des Wärme- und Stofftransports und zur Gewährleistung der Prozesssicherheit bietet sich die Übertragung der Reaktion auf ein Mikroreaktor-konzept an. Die Erhöhung des Umsatzes sowie der Selektivität soll durch die Einbringung eines heterogenen Katalysators erfolgen. Der Werkstoff muss sowohl zur Aufbringung des Katalysators als auch zur Erhöhung seiner thermischen und chemischen Stabilität gegenüber den Produktgasen durch die Synthese einer CDC-Schicht auf der Reaktorwand modifiziert werden.

Ein Schema der Prozess- und Anlagentypen zur Entwicklung eines neuartigen Reaktorkonzeptes ist in Abbildung 5 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.

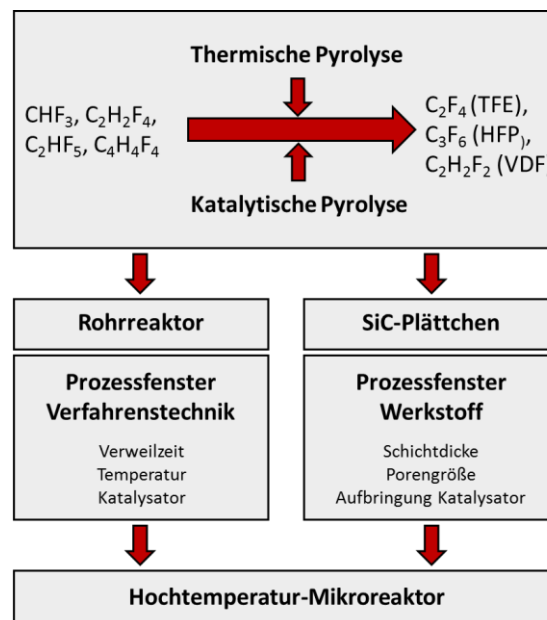


Abbildung 5 Synthese- und Reaktorkonzept zur TFE Synthese aus teilfluorierten Einsatzstoffen.

In einem ersten Schritt findet die Vermessung von heterogenen Katalysatoren in einem konventionell beheizten Rohrreaktor statt. Aus den Ergebnissen der daran durchgeführten Parameterstudien lassen sich die Prozessfenster auf ein Mikroreaktor-konzept übertragen und dienen als Auslegungsgrundlage für diesen. Der zweite Schritt umfasst die Modifizierung des Werkstoffs durch das Aufbringen einer CDC-Schicht. Die Erkenntnisse einer Parameterstudie zur Erzeugung von CDC-Schichten fließen ebenfalls in die Auslegung des Mikroreaktors ein.

Der Mikroreaktor soll ein möglichst breites Spektrum an Einsatzstoffen und Untersuchungsparametern abdecken, wobei der Focus auf der Einbringung eines Katalysators auf der CDC-Schutzschicht zur Erzeugung der Zielprodukte TFE, HFP und VDF liegt.

6.1 Simulation der thermodynamischen Zustände in HSC

Zur Bestimmung möglicher Prozessfenster werden thermodynamische Gleichgewichte der teilfluorierten Edukte mit der Software HSC® berechnet. Die berechneten thermodynamischen Gleichgewichte für die beiden Edukte CHF_3 und C_2HF_5 sind für den relevanten Prozessbereich bis 1000 °C unter einer N_2 -atmosphäre in Abbildung 6 und Abbildung 7 dargestellt.

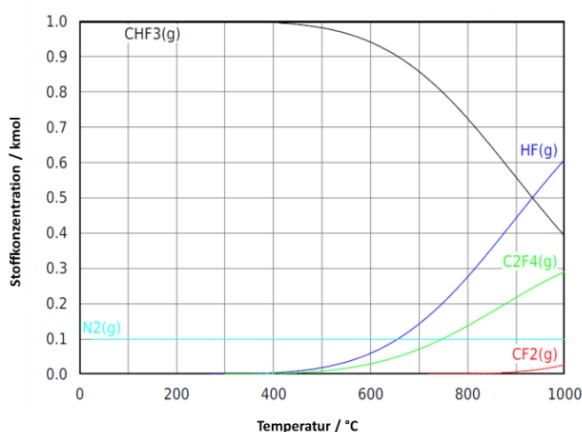


Abbildung 6 Thermodynamisches Gleichgewicht für CHF_3 .

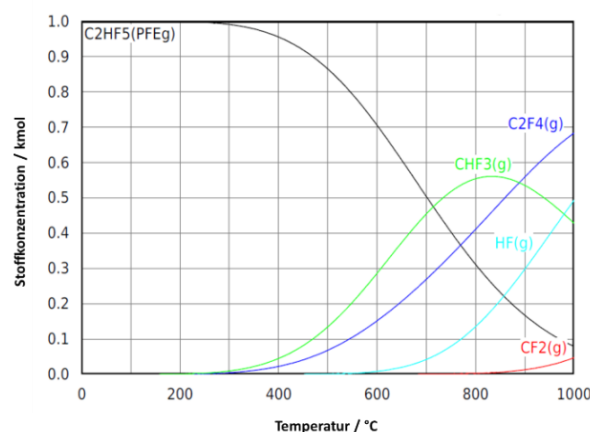


Abbildung 7 Thermodynamisches Gleichgewicht für C_2HF_5 .

Abbildung 6 verdeutlicht, dass CHF_3 bis 400 °C thermisch stabil ist. Durch eine Erhöhung der Temperatur kann eine Zersetzung von CHF_3 beobachtet werden. Bei der Zersetzungsreaktion von CHF_3 findet die Bildung von HF und Difluorcarben ($:\text{CF}_2$) statt. Die Rekombination der freien Difluorcarben-Radikale zu C_2F_4 (TFE) bzw. die Reaktion von TFE mit weiteren CF_2 -Radikalen ermöglicht die Bildung von HFP und unterschiedlichen C_4 -Köpfen.

Der teilfluorierte Einsatzstoff C_2HF_5 ist bis 300 °C thermisch stabil (s. Abbildung 7). Bei höheren Temperaturen ist die Zersetzungsreaktion hin zu TFE unter der Abspaltung von HF, aber auch die Bildung von CHF_3 erkennbar.

Die weiteren Edukte $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_4$ und $\text{C}_4\text{H}_4\text{F}_4$ waren in der Datenbank des Programms nicht hinterlegt und konnten nicht simuliert werden.

6.2 Voruntersuchungen und Katalysatorzustand

Für die Auslegung des Mikroreaktors fanden Voruntersuchungen an einem Rohrreaktor statt. Die durchgeführte Parameterstudie umfasst die Parameter Temperatur, Verweilzeit, Trägermaterialien und unterschiedlichen Katalysatorkomponenten. In sämtlichen Versuchen wurde Stickstoff als Trägergas verwendet. Der Katalysatorzustand ist in Abbildung 8

dargestellt. Die Anlage ist aus Sicherheitsgründen komplett in einem separaten, abgesaugten Raum installiert. Die Prozessleitwarte ist durch Scheiben vom Anlagenraum getrennt.

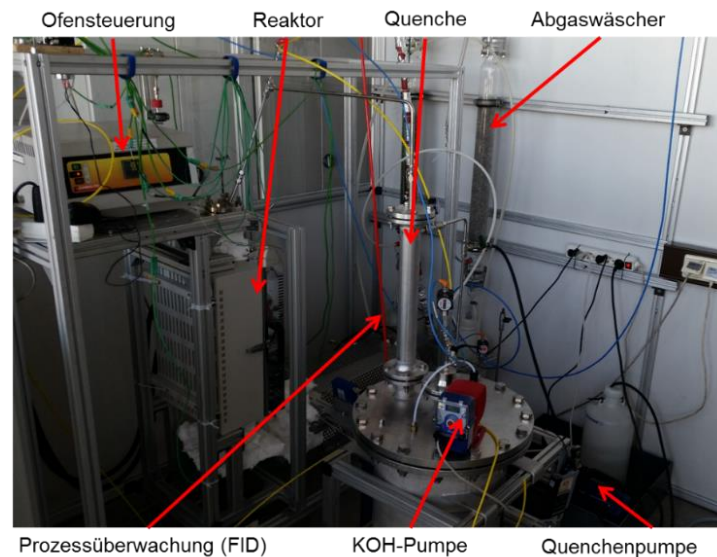


Abbildung 8 Versuchsanlage zur Untersuchung verschiedener Katalysatoren.

Die Versuchsanlage gliedert sich in vier verfahrenstechnische Funktionsbereiche, die in Abbildung 9, durch die roten gestrichelten Linien gekennzeichnet sind:

- Area 1: Bereitstellung und Dosierung der Edukte und Hilfsstoffe.
- Area 2: Katalysereaktor mit Quenche.
- Area 3: Abgasaufbereitung.
- Area 4: Online-Analytik.

Zum Betrieb der Anlage wurde eine Messerfassung mit Lab-View programmiert, die die Aufnahme der Daten der Drucksensoren und Temperaturen steuert. Die Reaktorabgase werden standardmäßig quantitativ mittels eines Gaschromatographen (GC) untersucht. Messerfassung und Analytik sind so aufeinander abgestimmt, dass die Massenbilanzen so weit geschlossen werden können, um Verfahrenskenndaten wie Ausbeute, Umsatz und Selektivitäten zu bestimmen.

Da etwaige Nebenprodukte gesundheitsschädigend sein können, wird für den Betrieb der Anlage ein verpflichtendes Sicherheitsprocedere erstellt, welches neben z. B. Leckagetests mittels Wasserstoffdetektoren auch den Test aller Sicherheitseinrichtungen (FID-Raumüberwachung, Schutzkleidung, Raumlüftungen, etc.) vorsieht.

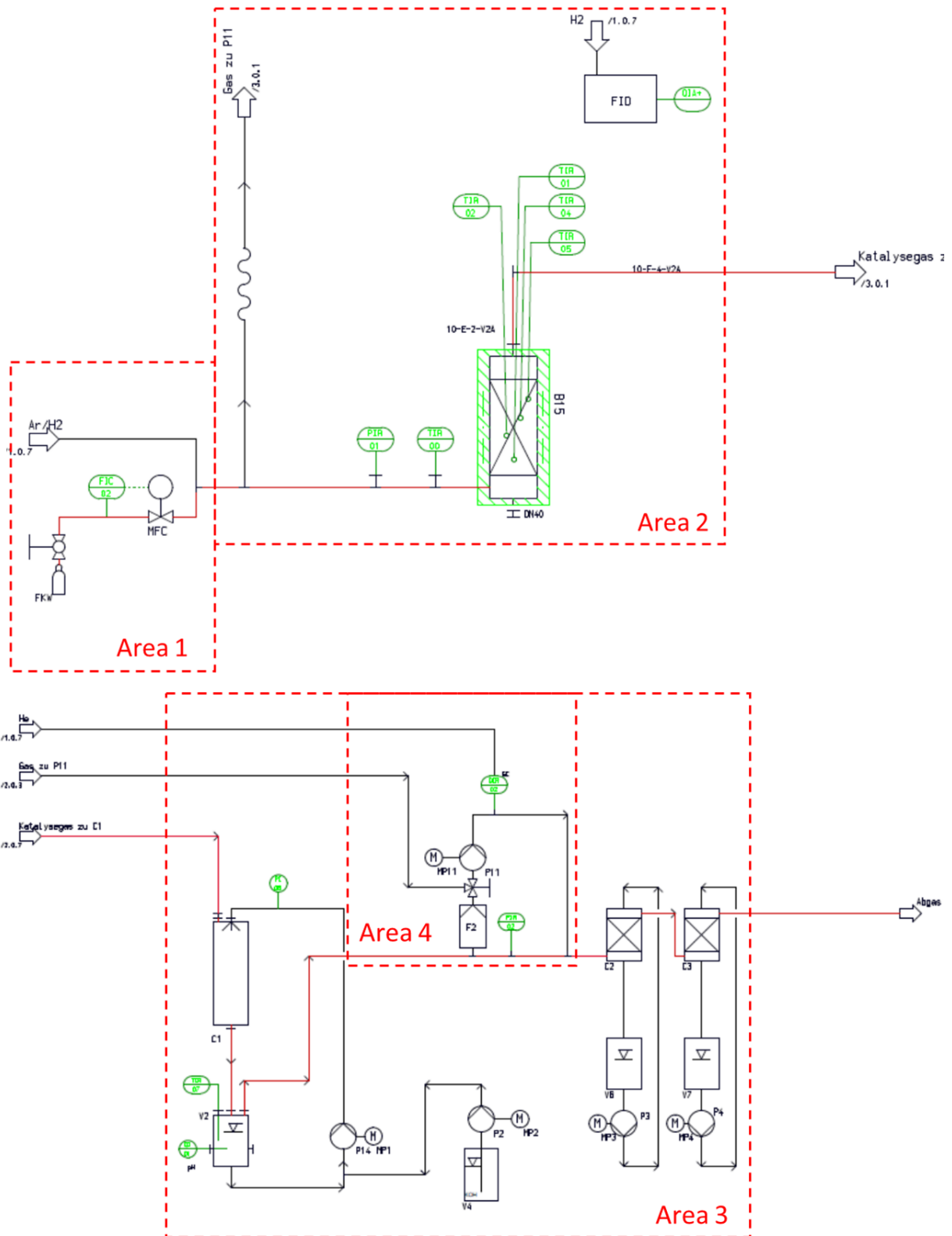


Abbildung 9 R&I Fließbild des Katalysereaktors.

6.3 Mikroreaktor (AP1)

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

1. Reaktordesign unter Berücksichtigung von Verweilzeiten, Reaktionskinetik, Einsatzstoffen und Temperaturniveau der Reaktion.
2. Entwicklung eines Dichtungssystems zur Gewährleistung eines sicheren Betriebs des Mikroreaktors bei hohen Temperaturen.
3. Auswahl eines Reaktorwerkstoffes für den Mikroreaktor:
 - a) chemische Stabilität gegenüber den gasförmigen Edukten und Produkten.
 - b) thermische Stabilität und geringe Wärmedehnung bei hohen Temperaturen.
 - c) hohe thermische Leitfähigkeit zur Einbringung der notwendigen Energie.
4. Katalytische Beschichtung des ausgewählten Reaktorwerkstoffes und Stabilität des Katalysatorsystems unter Reaktionsbedingungen.

6.3.1 Reaktordesign: Verfahrenstechnische Auslegung

Die verfahrenstechnische Auslegung basiert sowohl auf den Ergebnissen der Untersuchungen im konventionellen Rohrreaktor (Verweilzeit, Mischungsverhältnisse) als auch auf den fertigungstechnischen Grenzen des Mikroreaktors.

Aus den Vorexperimenten ist ersichtlich, dass eine CHF_3 -Konzentration von 10% im Trägergas (N_2), die besten Ausbeuten an perfluorierten Alkenen ergibt. Das Verhältnis der Edukte wird in der Auslegung der Reaktorgeometrie berücksichtigt und beibehalten. Anhand der Variation der Verweilzeit in den Experimenten am Rohrreaktor kann eine erhöhte Produktbildung bei kurzen Verweilzeiten (<1 s) beobachtet werden. Zum Erreichen dieser Verweilzeiten können die Kanallänge und die Strömungsgeschwindigkeit der Gase variiert werden. Aufgrund der fertigungstechnischen Grenzen für die Kanalstrukturen und den äußeren Geometrienvorgaben des Mikroreaktors ist die abbildbare Kanallänge des Mikroreaktors begrenzt. Neben den Geometriebegrenzungen ist ebenfalls die Dosierung der Eduktgase für die kleinen Durchflussmengen, Verhältnis der Einsatzstoffe und der mit Kanalgeometrie verbundene Druckverlust zu berücksichtigen. Nach Berücksichtigung aller Gasarten und Durchflussmengen ergibt sich bei einer Kanalstruktur von 1 mm x 1 mm für eine Verweilzeit von ca. 1 s ein Reaktionsvolumen von ca. 1200 mm³.

Daraus ergeben sich folgende maximalen Prozessfenster:

1. Fluoralkane: 0,1 - 5 Nml/min
2. Inert: 0,2 – 50 Nml/min
3. P_{Reaktor} : 1 - 2 bar absolut
4. T_{Reaktor} : 600 – 1000 °C

Unter Berücksichtigung aller Auslegungsparameter und Fertigungsbeschränkungen wird mit der Fa. 3M ESK die in Abbildung 10 gezeigte Kanalstruktur festgelegt.

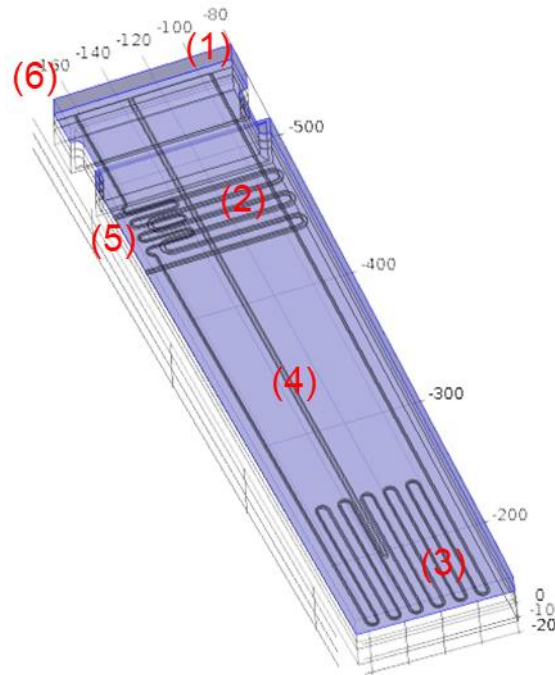


Abbildung 10 Design des Mikroreaktors nach Vorschlag von 3M ESK: Einlass Eduktgas (1), Optionaler Kühlkreislauf (2), Reaktionszone (3), Thermoelementführungsrohr (4), mäanderförmiger Reaktionskanal (5), Auslass Produktgas (6).

Die langen Zuleitungs Kanäle zur Reaktionszone ermöglichen ein Beheizen des Mikroreaktors in einem konventionellen Ofen, indem die Reaktionszone in der Heizzone des Ofens positioniert wird und die Anschlüsse im kühleren Außenbereich liegen.

6.3.2 Dichtungskonzept Mikroreaktor

Für die Anwendung des Mikroreaktors bei hohen Temperaturen ist das Dichtungssystem von besonderer Bedeutung. Zum einen stellt die Dichtung des keramischen Mikroreaktors gegenüber den metallischen Anschlüssen im angestrebten Temperaturbereich von 600 - 1000 °C eine große Herausforderung dar. Zum anderen ist die hohe Korrosionsanfälligkeit der verwendeten Werkstoffe gegenüber den aggressiven Produktgasen zu beachten.

Zur Auslegung eines neuen Dichtungssystems für den Temperaturbereich 600 - 1000 °C wurden verschiedene Konzepte geprüft, von denen nur das realisierte beschrieben wird. Bei der Auslegung des Dichtungssystems ist vor allem auf die hohe Wärmeleitfähigkeit des Reaktorwerkstoffs SiC zu achten, aufgrund derer mit hohen Temperaturen an den Anschlüssen zu rechnen ist. Die Wärmedehnung der Schrauben gilt es zu beachten, um den benötigten Anpressdruck auf die Dichtung aufrecht zu erhalten. Zusätzlich ist bei der Auswahl eines geeigneten Dichtungswerkstoffes sowohl auf eine hohe thermische Stabilität und geringes Oxidationsverhalten gegenüber der Umgebungsluft als auch eine chemische Stabilität gegenüber den auftretenden Produktgasen zu achten. Die 3D Konstruktion des verwendeten Dichtungssystems für den Mikroreaktor ist in Abbildung 11 gezeigt.

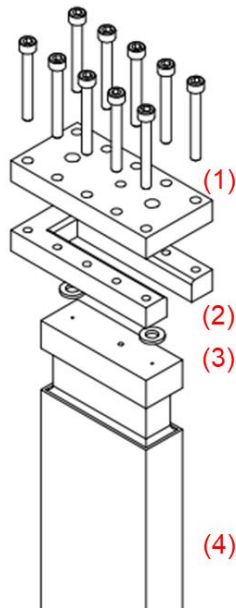


Abbildung 11 Dichtungskonzept des Hochtemperaturmikroreaktors (links; (1) Anschluss Mikroreaktor mit Ein- und Auslass des Prozessgases, (2) Gegenflansch, (3) Hochtemperaturdichtungen, (4) SiC-Mikroreaktor), verbauter Mikroreaktor (rechts).

Die Dichtung funktioniert nach dem Feder-Nut-Prinzip. Als Dichtungswerkstoff wird Graphit (novaphit VS, Fa. Frenzelit) eingesetzt, welcher eine hohe Oxidations- und chemische Beständigkeit unter den Versuchsbedingungen aufweist. Zusätzlich enthält die Dichtung kein sonst übliches Streckgitter, um eine hohe Dichtigkeit gegenüber den eingesetzten Gasen zu gewährleisten.

Der zum Abdichten des Reaktors nötige Flächendruck auf die Dichtung wird über zehn Schrauben auf der Stirnseite aufgebracht. Zur Montage sind Drehmomentschlüssel notwendig.

6.3.3 Anlagenaufbau Mikroreaktor

Der Mikroreaktor wurde so konzipiert, dass dieser in die Peripherie des Katalysator-teststands integriert werden konnte. Aus Sicherheitsgründen ist der Aufbau in einem Abzug installiert, der dauerhaft abgesaugt wird. Die Prozessleitwarte ist durch Scheiben vom Anlagenraum getrennt. Die Versuchsanlage gliedert sich analog zum ersten Teststand in vier verfahrenstechnische Funktionsbereiche. Das R&I-Fließbild der Anlage ist in Abbildung 12 dargestellt.

Area 1: Bereitstellung und Dosierung der Edukte und Hilfsstoffe.

Area 2: Mikroreaktor.

Area 3: Abgasaufbereitung mit Waschflaschen.

Area 4: Online-Analytik.

Der Betrieb der komplexen Anlage erfordert eine Messerfassung, welche mit Lab-View programmiert wurde. Diese zeichnet die Daten aller untersuchten Parameter inklusive der

Druck- und Temperatursensoren auf. Die Reaktorabgase werden quantitativ während des Versuches mittels eines Gaschromatographen (GC) untersucht. Messerfassung und Analytik ermöglichen ein Schließen der Massenbilanzen zur Bestimmung der Verfahrenskenndaten wie Ausbeute, Umsatz und Selektivität.

Ein Teil der auftretenden Nebenprodukte ist gesundheitsschädig. Zum sicheren Betrieb der Anlage wurde das Sicherheitsprocedere des Katalyseteststandes übernommen.

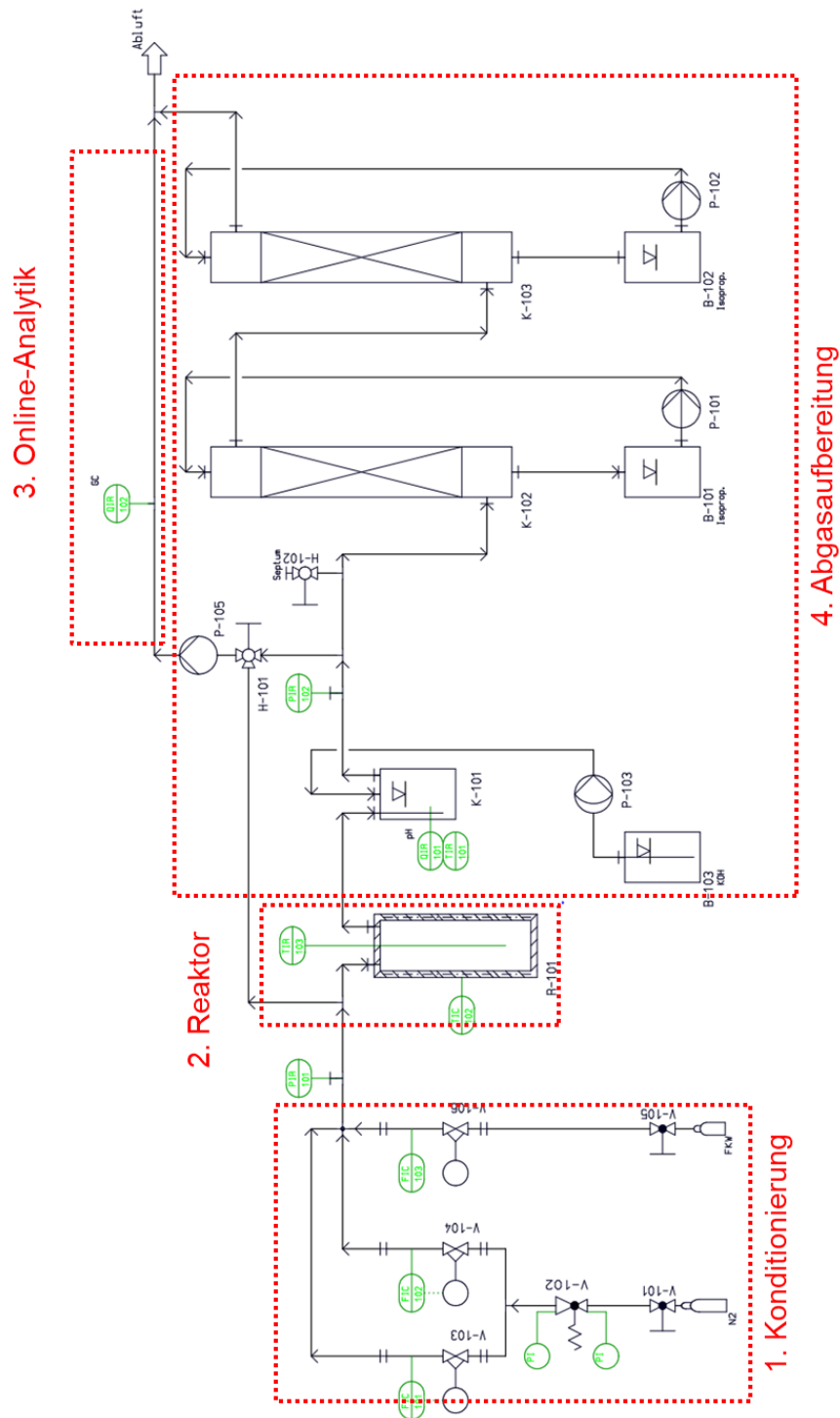


Abbildung 12 R&I Fließbild Mikroreaktor.

6.4 Katalysator zur Synthese von Fluoralkenen

Ein alternativer Syntheseweg zur Umsetzung von teilfluorierten Kohlenwasserstoffen stellt neben der rein thermischen Pyrolyse eine Umsetzung an Katalysatoren dar.

Han et al. [16] beschreiben ein Katalysatorsystem auf Basis von Aktivkohle mit einer katalytisch aktiven Kaliumkomponente (K_2O). Abbildung 13 zeigt ein Schema, in dem die mögliche Syntheseroute ausgehend von CHF_3 zu den Fluormonomeren TFE und HFP dargestellt ist.

Die katalytisch aktive Kaliumphase wird über KNO_3 -Lösung auf den Kohlenstoffträger aufgebracht. Nach der Imprägnierung erfolgt ein Kalzinierschritt bei 400 °C , welcher die katalytisch aktive Phase K_2O auf der Aktivkohle erzeugt. Bei Temperaturen von $873 - 1173\text{ K}$ und bei Raumgeschwindigkeit von 4300 h^{-1} zeigt sich ein höherer Umsatz gegenüber der rein thermischen Pyrolyse. Das erzeugte Produktspektrum besteht zum größten Teil aus TFE und HFP, wobei Selektivitäten von 55% zu TFE und 35% zu HFP erzielt werden. Der als hauptsächliches Nebenprodukt auftretende Fluorwasserstoff (HF) reagiert mit dem Katalysator ab und setzt das katalytisch aktive K_2O zu KF um. Abschließend wurde bisher nicht geklärt, welche der vorliegenden Phasen (K_2O /KF) für den katalytischen Effekt verantwortlich ist.

Zu beachten ist, dass die reine Aktivkohle ohne Aktivkomponente unter den beschriebenen Prozessbedingungen zu einer Bildung von perfluorierten Verbindungen wie bspw. CF_4 und C_2F_6 führt. Die Bildung von Fluoralkenen kann an reiner Aktivkohle nicht beobachtet werden [16].

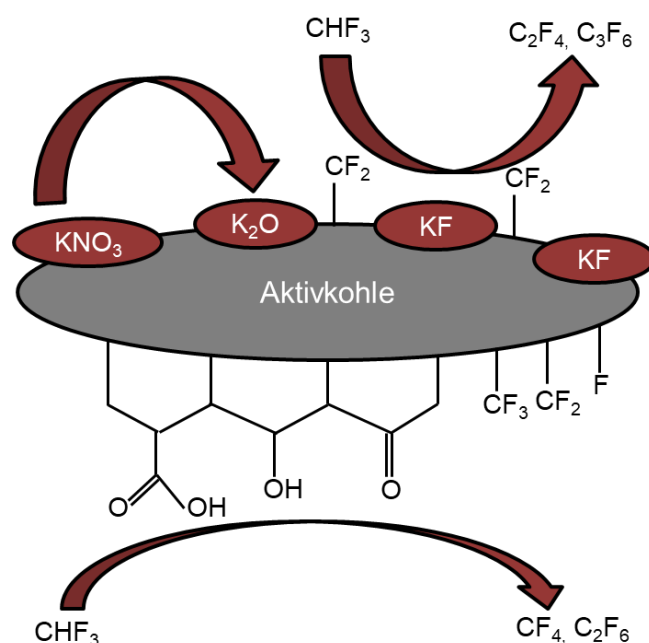


Abbildung 13 Katalysatorsystem: KNO_3 auf Aktivkohle nach [16].

Die Übertragung des Katalysatorsystems auf den Mikroreaktor erfolgt durch Substitution der Aktivkohle durch den elementaren Kohlenstoff der CDC-Schicht als Trägermaterial und der Aufbringung der katalytisch aktiven Phase per Wash-Coat mittels einer KNO_3 -Lösung.

6.5 Herstellung Katalysator

Die Herstellung der Katalysatoren erfolgt über eine Imprägnierung der Aktivkohle mit der katalytisch aktiven Spezies nach einem bei *Han et al.* [16] beschriebenen Verfahren. Zur Verbesserung der Abscheiderate der aktiven Komponente werden einzelne Verfahrensschritte modifiziert. In Abbildung 14 sind die einzelnen Schritte dargestellt.

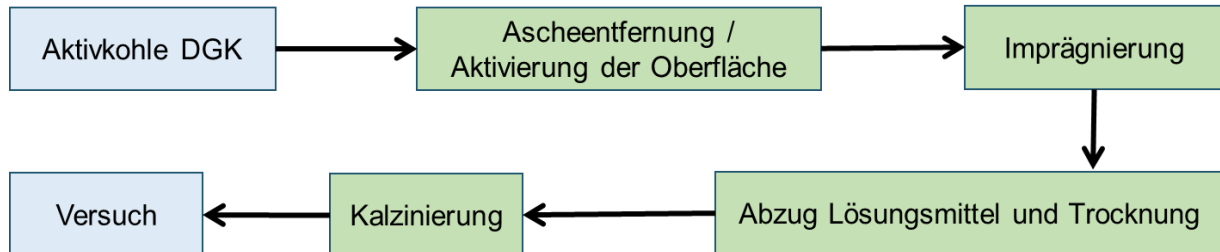


Abbildung 14 Vier Schritte der Katalysatorherstellung.

In einem ersten Schritt werden die Aschereste der Aktivkohle, die von der Firma Carbotech bereitgestellt wird, entfernt. Neben der Entfernung der Aschereste bewirkt die verwendete Säure eine Aktivierung der Kohlenstoffoberfläche mit unterschiedlichen aktiven Gruppen. Für die Ascheentfernung wird die Aktivkohle in einem Rundkolben mit 30% HNO_3 aufgegeben und in einem Ölbad auf $90\text{ }^\circ\text{C}$ für 5 h aufgeheizt. Nach Abkühlen der Kohle auf Umgebungstemperatur erfolgen die Entfernung der Säure und ein Waschen der Aktivkohle mit VE-Wasser bis zu einem pH-Wert von 5. Nach der Trocknung der Aktivkohle über Nacht bei $80\text{ }^\circ\text{C}$ in einem Trockenschrank wird die Imprägnierung der Aktivkohle mit der katalytischen Aktivkomponente durchgeführt. Die benötigte Menge KNO_3 bzw. KF wird auf einen Kaliumgehalt von 10 Gew.-% eingewogen und anschließend in VE-Wasser gelöst. Im Anschluss erfolgt die Zugabe der eingewogenen Aktivkohle und die Imprägnierung verläuft für 24 h unter durchgehendem Rühren. Der Abzug des Lösungsmittels findet in einem dritten Verfahrensschritt durch Anlegen eines Unterdrucks, 60 mbar, in einem Rotationsverdampfer statt. Nach 2 h ist das komplette Wasser abgezogen und der Katalysator wird erneut für 12 h im Trockenschrank bei $80\text{ }^\circ\text{C}$ getrocknet. Der Katalysator nach dem Trocknen, der für den Versuch bereit steht, ist in Abbildung 15 abgebildet.



Abbildung 15 Katalysator vor dem Einsatz im Reaktor.

Der letzte Verfahrensschritt stellt das Kalzinieren des Katalysators im Reaktor zur Umwandlung des KNO_3 in die aktive Spezies K_2O direkt vor dem Versuch dar. Dies erfolgt bei 400 °C für 2 h unter Inertatmosphäre bei einem Stickstoffstrom von 2 NL/min. Im Anschluss an die Kalzinierung wird direkt der Versuch durchgeführt, um eine Reaktion der katalytisch aktiven Spezies K_2O mit Luftfeuchte zu KOH zu vermeiden. Die Parameter der Verfahrensschritte sind unter Tabelle 2 aufgeführt.

Tabelle 2: Parameter der einzelnen Verfahrensschritte.

Verfahrensschritt	Temperatur [°C]	Haltezeit [h]	Druck [mbar]	Zeit Trockenofen [h]	Atmosphäre
Ascheentfernung / Oberflächenaktivierung	90	5	1013	12	HNO_3 (30%)
Imprägnierung	21	24	1013	-	Luft
Abzug Lösungsmittel / Trocknung	50	1	60	12	Luft
Kalzinierung	400	2	1013	-	2 NL/min (N_2)

6.6 Analytik zur Bestimmung der Katalysatorzusammensetzung

6.6.1 Bestimmung des Kaliumgehalts der Katalysatoren

Die Überprüfung der abgeschiedenen Menge Aktivkomponente (KNO_3 bzw. KF) erfolgt über die Bestimmung des Kaliumgehalts der Katalysatoren durch optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES). Die an den hergestellten Katalysatoren bestimmten Kaliumgehalte sind in Abbildung 16 aufgeführt.

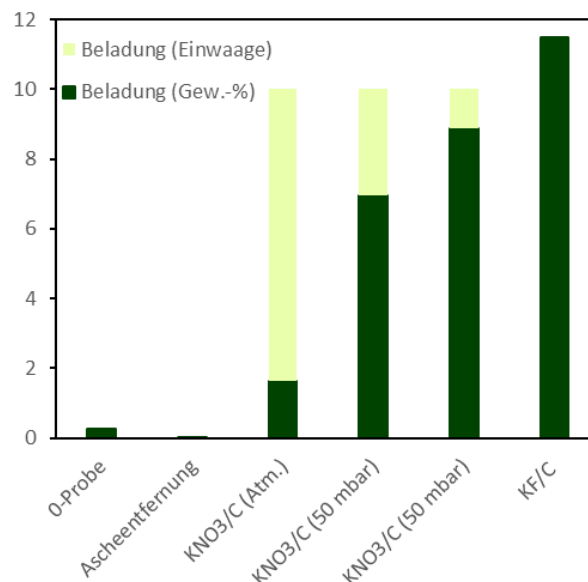


Abbildung 16 Kaliumgehalte des Trägermaterials und der eingesetzten Katalysatoren.

Die aus der ICP-OES gewonnenen Ergebnisse zeigen, dass die Aktivkohle zu Beginn Aschereste mit einem geringen Kaliumanteil enthält. Durch das Erhitzen der Aktivkohle in der Säure im ersten Herstellungsschritt werden diese vollständig entfernt. Bei den ersten Chargen wurde ein Fällungsverfahren verwendet. Bei diesen konnten nur geringe Kaliumbelastungen von unter 2% erreicht werden. Für die folgenden Versuche wird das unter 6.5 beschriebene Abscheideverfahren verwendet, wodurch wesentlich höhere Kaliumbelastungen auf der Aktivkohle erzielt werden. Abbildung 16 zeigt, dass mit diesem Verfahren die abgeschiedene Menge Kalium der bei der Einwaage errechneten Menge entspricht. Neben der unter [16] beschriebenen Komponente KNO_3 wird in weiteren Versuchen KF als Aktivkomponente abgeschieden. Aufgrund der Löslichkeit von KF in Wasser wird dieses analog zum Verfahren unter 6.5 prozessiert.

6.6.2 Bestimmung der katalytisch aktiven Spezies auf den Katalysatoren

Die Gruppe um *Han et al.* [16] beschreibt in ihrer Veröffentlichung eine Temperatur von ca. 400 °C, an welcher die Umwandlung des KNO_3 durch Abgabe verschiedener Stickoxide in die katalytisch aktive Form K_2O abläuft. Die Bestimmung eines Temperaturbereichs, in dem die Bildung von K_2O stattfindet, erfolgt durch die thermogravimetrischen Untersuchungen an kleinen Probenmengen. Die auftretenden Massenverluste im Temperaturbereich von 40 – 900 °C sind in Abbildung 17 aufgetragen.

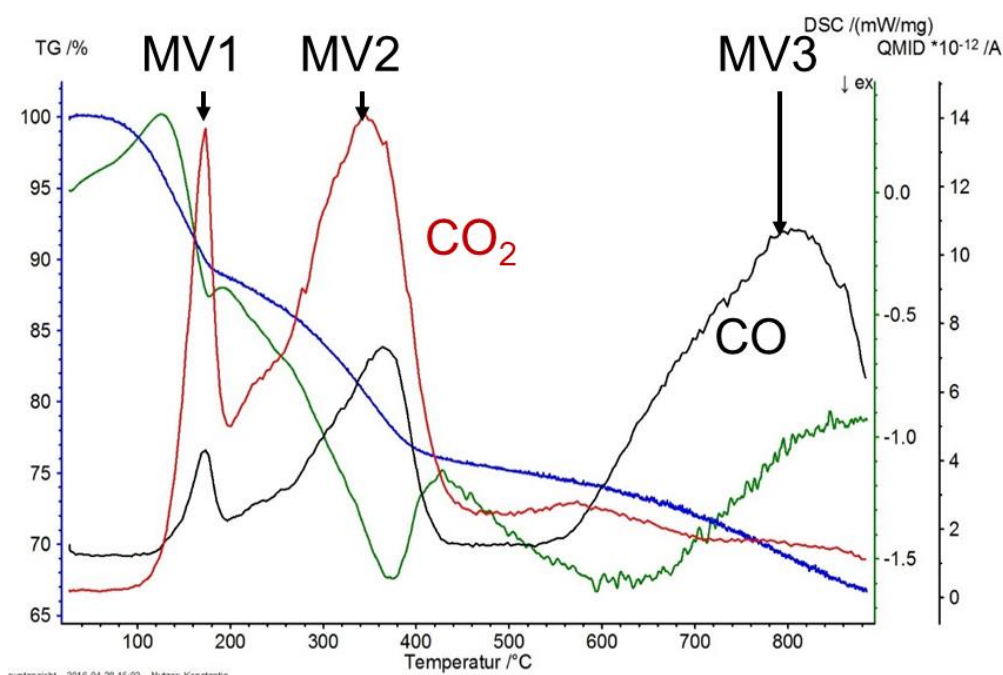


Abbildung 17 Thermogravimetrie-Messung am KNO_3/C Katalysator zur Bestimmung der „Oxidationstemperatur“ von KNO_3 zu K_2O .

Es werden zwei Massenverluste detektiert. Zum einen bei Temperaturen um 190 °C, zum anderen im Bereich 380 °C. Der Masseverlust bei 190 °C ist mit der Verdampfung von gebundenem Kristallwasser zu erklären, während der Masseverlust bei 380 °C sich mit den

veröffentlichten Werten von *Han et al.* [16] deckt. Bei Temperaturen ab 700 °C ist ein weiterer Masseverlust messbar, der auf eine Oxidation des Kohlenstoffträgers zurückzuführen ist. Zur Überprüfung der Bestandteile, welche bei den jeweiligen Temperaturen für den Masseverlust verantwortlich sind, ist der Thermogravimetrie ein Massenspektrometer und eine FTIR-Einheit nachgeschaltet. Die im Massenspektrometer aufgezeichneten Werte sind aufgrund der Weglänge zum Messgerät leicht zeitversetzt und für unterschiedliche Temperaturen in Abbildung 18 dargestellt.

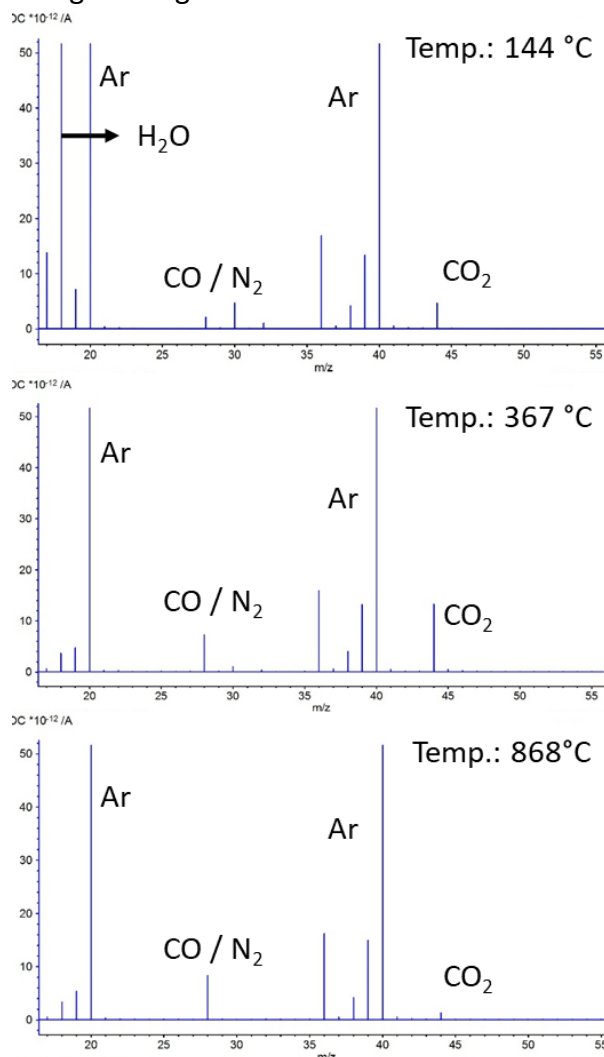


Abbildung 18 Massenspektren zur Bestimmung der Bildungstemperatur von K_2O .

Die gemessenen Masse zu Ladungsverhältnisse zeigen, dass der erste gemessene Masseverlust bei 144 °C auf einen hohen Wasseranteil zurückzuführen ist. Bei einer Temperatur von 367 °C ist der Masseverlust durch die Reaktion der Sauerstoffatome des KNO_3 mit dem Kohlenstoff der Aktivkohle zu CO und CO_2 zu erklären. Zu beachten ist, dass mehr CO_2 als CO emittiert wird. Im Bereich hoher Temperaturen (868 °C) verschiebt sich das Verhältnis von emittierten CO_2 zu CO aufgrund des Boudouard-Gleichgewichts nahezu vollständig auf die Seite des CO. Die Abgaszusammensetzung, die mit der FTIR-Einheit aufgenommen wird, ist für unterschiedliche Temperaturen in Abbildung 19 dargestellt.

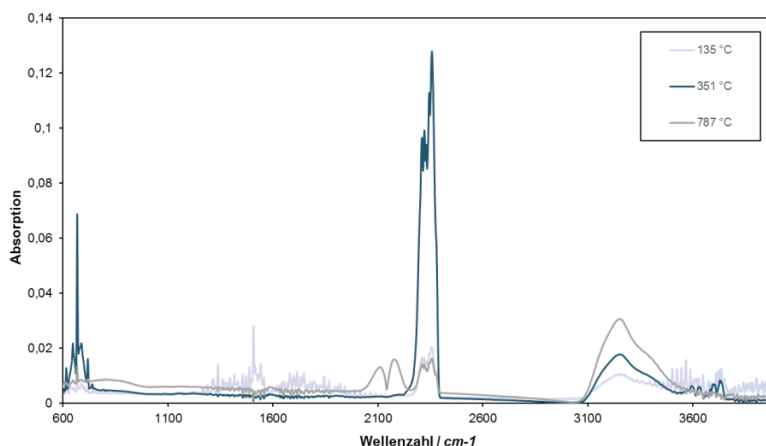


Abbildung 19 FTIR-Spektren zur Bestimmung der Bildungstemperatur von K_2O .

Die Messungen des FTIR in Abbildung 19 bestätigen die Ergebnisse des Massenspektrometers. Bei einer Temperatur von 135 °C werden nur geringe Mengen an CO_2 , aber noch hohe Anteile an Wasser freigesetzt. Die Zusammensetzung bei 351 °C besteht hauptsächlich aus CO_2 und verschiebt sich bei Temperaturen um 787 °C zum CO . Die Messungen zeigen allerdings keine freigesetzten Stickoxide, wodurch die Zersetzung des KNO_3 über eine Abspaltung der Sauerstoffatome stattfindet.

6.6.3 Untersuchungen zur katalytisch aktiven Phase – HT-XRD und FTIR

Zur Ermittlung der katalytisch aktiven Phase werden FTIR-Messungen vor und nach den Versuchen an den eingesetzten Katalysatorproben durchgeführt, um die Umwandlung des KNO_3 in K_2O und der anschließenden Reaktion mit fluorhaltigen Reaktionsprodukten zu KF nachzuweisen. Um feste Proben im FTIR zu untersuchen, werden die Proben aufgemahlen und mit dem Einbettungsmittel Kaliumbromid (KBr) vermischt und unter hohem Druck zu Tabletten verpresst. Die Herstellung des Presslings muss aufgrund der starken hygroskopischen Eigenschaften des KBr schnell durchgeführt werden. Die untersuchten Proben sind in Tabelle 3 aufgeführt.

Tabelle 3: FTIR-Messung an Katalysatorproben.

Verbindung	Zeitpunkt
Aktivkohle	Ausgangsmaterial (0-Probe)
Aktivkohle	Nach Säurebehandlung
KNO_3/C	Vor Versuch (DBU3-06)
KNO_3/C bzw. K_2O/C	Nach Versuch DBU3-06)
Aktivkohle	Nach Versuch (DBU3-10)
KF/C	Vor Versuch

Die Ergebnisse der FTIR-Messung sind in Abbildung 20 abgebildet. Die aufgenommenen Spektren zeigen, dass zum einen durch die Säurebehandlung aktive Gruppen auf die Oberfläche des Kohlenstoffs aufgebracht werden und zum anderen das aufgebrachte KNO_3

bei 1366 cm^{-1} gut zu detektieren ist. Die gemessenen Schwingungen bei ca. 2400 cm^{-1} sind auf das CO_2 aus der Probenpräparation des KBr-Presslings zurückzuführen. Die O-H Schwingung bei ca. 3500 cm^{-1} kann mit der Restfeuchte der Proben erklärt werden.

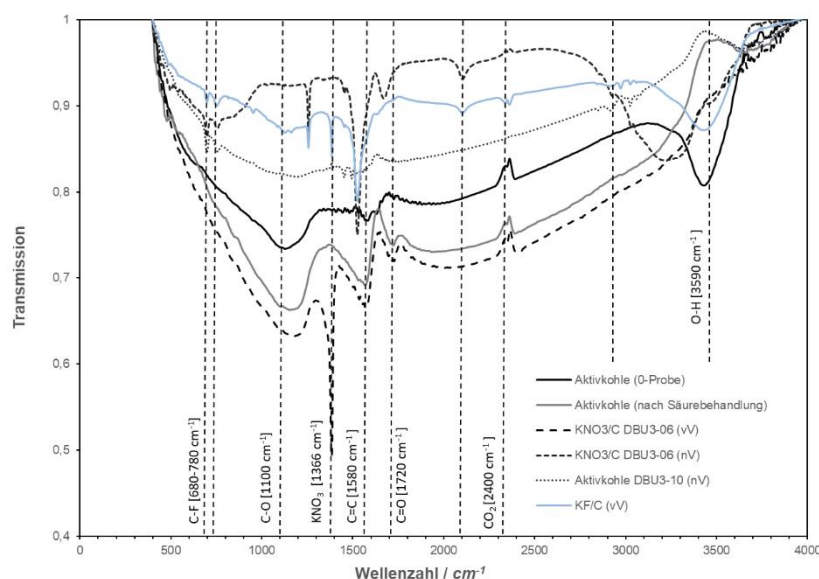


Abbildung 20 FTIR-Messung an unterschiedlichen Katalysatorproben.

Der Vergleich der Proben vor und nach dem Versuch hingegen liefert keine eindeutigen Informationen auf die chemische Verbindung, die nach dem Versuch als katalytisch aktive Phase vorliegt. Der Vergleich mit KF auf Aktivkohle verdeutlicht, dass einige Schwingungen mit der Probe aus dem Versuch identisch sind, allerdings lassen sich nicht alle Peaks, (2100 cm^{-1} und 2900 cm^{-1}) eindeutig zuordnen.

6.7 Versuchsdurchführung

Zu Beginn eines Versuchs wird die Katalysatorschüttung in den Reaktor eingebaut. Hierfür wird die für eine Schütthöhe von 250 mm benötigte Menge abgewogen und in den Reaktor eingebracht. Nach einem Lecktest der Anlage mit einem Gemisch aus Ar/H_2 wird im Anschluss die komplette Anlage zur Inertisierung mindestens 15 min mit N_2 gespült. Anschließend erfolgt die Kalzinierung des Katalysators durch das Aufheizen des Reaktors auf eine Temperatur von 400 °C in einem N_2 -Strom von 2 NL/min, der für einen Zeitraum von 2 h beigehalten wird. Daraufhin wird der Reaktor auf die Versuchstemperatur unter N_2 -Atmosphäre aufgeheizt. Nach Erreichen der benötigten Temperatur ist die Anlage somit für den Versuch bereit. Mit einem Massflowcontroller werden nun die gasförmigen teilfluorierten Edukte in den Reaktor geleitet und der N_2 -Fluss für die benötigten Verweilzeiten angepasst. Bei Erreichen einer stationären Temperatur werden jeweils drei GC-Proben gezogen und analysiert. Die Anlage wird stets nach dieser Vorgehensweise angefahren und betrieben. Das Kalzinieren, das Einfahren und der Betrieb der Anlage ist in Abbildung 21 dargestellt.

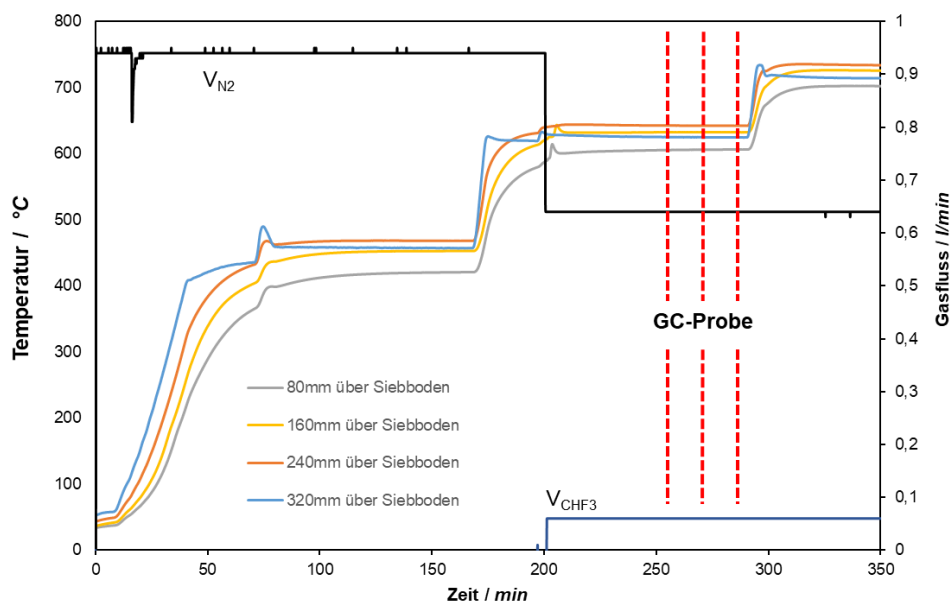


Abbildung 21 Kalzinierung der Katalysatoren und Einfahren des Reaktors.

Die Online-GC-Spektren werden jeweils 30 min nach Änderung der Temperatur gemessen, um eine einheitliche Konzentration der Produktgase im Probenraum über der Quenche, Leitungen und der Probenschleife des Gaschromatographen sicher zu stellen. Die Totzeiten der Anlage bezüglich des Messsignals wurden in Vorversuchen experimentell ermittelt. Aus den Areacounts des Wärmeleitfähigkeitsdetektors können mit der im Vorfeld erstellten Kalibrierungskurve die Konzentrationen der Reaktionsprodukte CHF_3 , TFE, HFP und F116 im Reaktorabgas bestimmt werden. Aus den ermittelten Werten wird für jeden Versuch eine Massenbilanz aufgestellt.

6.8 CDC - Versuchsaufbau, Versuchsdurchführung und Versuchsmatrix

Zur Ermittlung eines optimalen Prozessfensters für die Bildung von CDC-Schichten auf den vom Projektpartner 3M zur Verfügung gestellten SiC-Material wird das Aufbringen einer CDC-Schicht an kleinen SiC-Proben in einem Quarzglasrohr überprüft. Das Aufbringen der CDC-Schichten durch Chlorierung der SiC-Proben wird mittels des Versuchsaufbaus in Abbildung 22 untersucht.

Für die Versuche werden die SiC-Proben auf einem Probenträger aus Quarzglas in ein Quarzglasrohr eingeführt und mittig in der heißen Reaktionszone ausgerichtet. Der eingesetzte Ofen der Firma Carbolite ist in einem Temperaturbereich von 25 - 1100 °C einsetzbar. Für die Versuche wird Argon als Trägergas verwendet. Zur Ätzung des Carbids wird das benötigte Chlorgas über einen Schwebekörper-Durchflussmesser eingestellt. Aus Sicherheitsgründen wird die Anlage unter einem abgesaugten Abzug installiert.

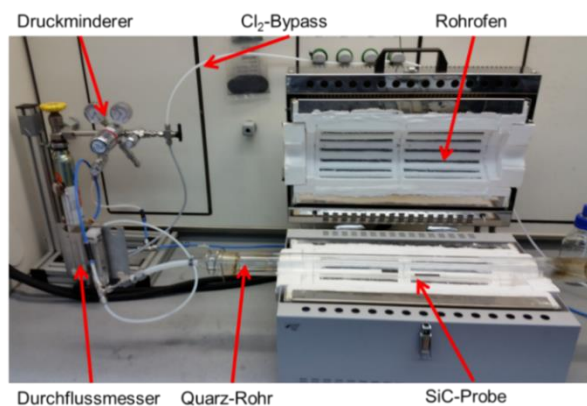


Abbildung 22 Versuchsanlage zur Untersuchung verschiedener Katalysatoren.

Das den Versuchen zugrundeliegende verfahrenstechnische Fließbild ist in Abbildung 23 abgebildet. Nach Einbringung der SiC-Proben in den Ofen wird das Quarzglasrohr verschlossen und für 20 min mit einem Argonstrom von 20 ml/s gespült, um den Reaktor zu inertisieren. Anschließend wird der Reaktor auf benötigte Reaktortemperatur von 1000 °C mit einer Rampe von 10 K/min aufgeheizt. Nach Erreichen der Reaktionstemperatur wird der benötigte Chlorgasstrom von 0,25 ml/s dem Argonstrom von 4,75 ml/s zudosiert und in die heiße Reaktionszone geleitet. Der mit unverbrauchtem Chlorgas und den Reaktionsprodukten beladene Abgasstrom wird in mehreren Waschflaschen neutralisiert. Nach Erreichen der vorgesehenen Reaktionszeit wird der Chlorgasstrom über einen Bypass aus dem Trägergas zum Abbruch der Reaktion abgezogen und der Ofen unter einem Argonstrom von 5 ml/s auf Raumtemperatur abgekühlt. Die erzeugten Proben werden für die folgende Analytik entnommen.

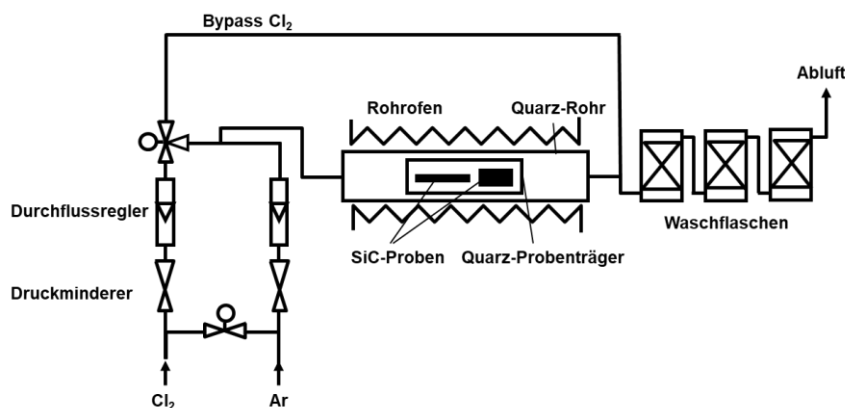


Abbildung 23 Verfahrenstechnisches Fließbild des Versuchsaufbaus zur Chlorierung von SiC.

Zur Ermittlung des optimalen Prozessfensters werden die Parameter Temperatur im Bereich 800 – 1000 °C, die Haltezeit von drei auf sechs Stunden sowie die Konzentration des Chlors im Trägergas von 5% auf 10% variiert. Die Benennung der Proben setzt sich aus dem Material SiC Grade C bzw. SiC Grade F mit der zugehörigen fortlaufenden Probennummer sowie den Parametern (Temperatur, Haltezeit und Cl₂-Gehalt) bei der Chlorierung zusammen.

7 ERGEBNISSE

7.1 Thermische Pyrolyse teilfluorierter Edukte (AP3)

7.1.1 Thermische Pyrolyse CHF₃

Die thermische Pyrolyse von CHF₃ führt zur Bildung des Difluorcarbenradikals (:CF₂) und einem HF-Molekül. Durch die Rekombination- / Dimerisierungsreaktion des CF₂-Radikals ist die direkte Synthese von TFE möglich. Die Bildung von HFP erfolgt unter der Folgereaktion eines TFE-Moleküls mit einem CF₂-Radikal nach Abbildung 24.

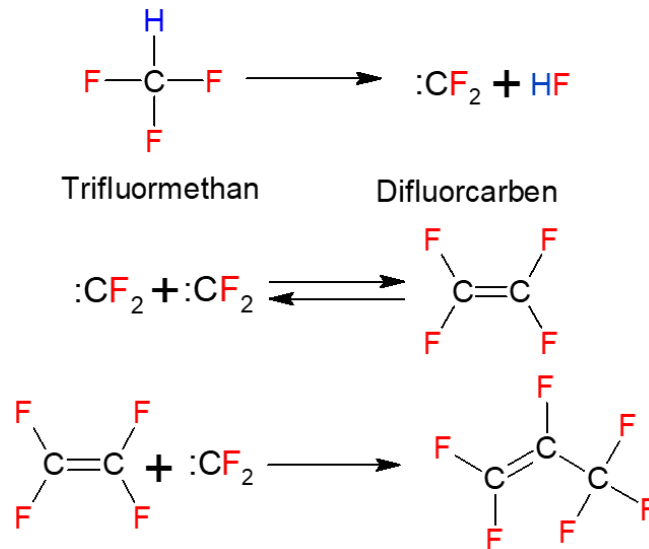


Abbildung 24 Abspaltung eines HF-Moleküls zur Synthese von TFE aus CHF₃.

7.1.1.1 Umsatz CHF₃ bei der thermischen Zersetzung

Die Umsätze der thermischen Pyrolyse von CHF₃ sind in Abbildung 25 gegenüber der Reaktionstemperatur aufgetragen. Anhand der unterschiedlichen Verweilzeiten ist in Abbildung 25 zu erkennen, dass der Umsatz von Trifluormethan zum einen mit steigender Temperatur und zum anderen durch eine Erhöhung der Verweilzeit stark zunimmt. Für eine Verweilzeit von 3,8 s konnte ein Umsatz von 80% des eingesetzten CHF₃ ermittelt werden.

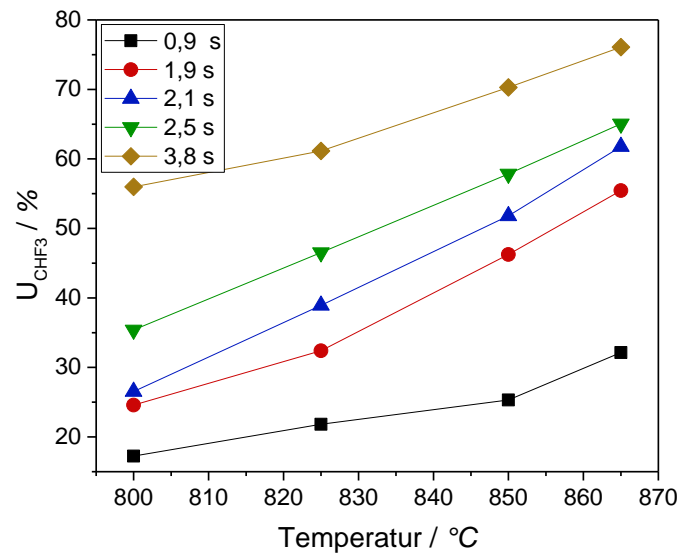


Abbildung 25 Umsatz von CHF₃ bei unterschiedlichen Temperaturen.

7.1.1.2 Ausbeute Wertprodukt bei der thermischen Zersetzung von CHF₃

Die Fluormonomere TFE und HFP können bei der thermischen Pyrolyse von CHF₃ direkt gewonnen werden. Die erzielten Ausbeuten der beiden Wertprodukte sind in Abbildung 26 und Abbildung 27 im untersuchten Temperaturbereich aufgeführt.

Die erzielte TFE-Ausbeute ist in Abbildung 26 zu sehen. Die Messungen zeigen, dass mit steigender Temperatur die Ausbeute an TFE bis auf knapp 60% deutlich ansteigt. Allerdings ist ein Maximum der TFE-Ausbeute bei Verweilzeiten von ca. 1,9 s messbar, ab dem die Folgereaktionen zu längererkettigen Produkten die Ausbeute an TFE absenkt. Für höhere Verweilzeiten dominieren diese Reaktionen deutlich, so dass die Ausbeute an Monomer TFE mit zunehmender Verweilzeit stark absinkt.

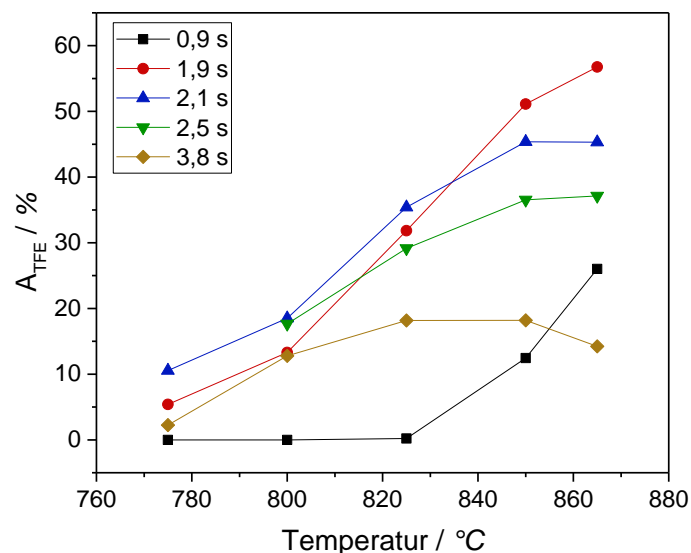


Abbildung 26 Ausbeute TFE bei der thermischen Pyrolyse von CHF₃.

In Abbildung 27 sind die erzielten Ausbeuten an HFP dargestellt. Es zeigt sich, dass mit steigender Temperatur die Bildung von HFP begünstigt wird. Die Folgereaktion des TFE durch Reaktion mit einem weiteren Difluorcarbenradikal zu HFP wird durch die ermittelten Ausbeuten bestätigt. Bei kürzeren Verweilzeiten und niedrigen Temperaturen ist keine Bildung von HFP zu detektieren. Ab Temperaturen von 800 °C beginnt die Synthese von HFP und steigt auf ein Maximum von 55% an. Für die Verweilzeit von 3,8 s ist ein Abfall der Ausbeute bei hohen Temperaturen zu beobachten, was für eine weitere Folgereaktion des HFP zu höher molekularen Verbindungen spricht.

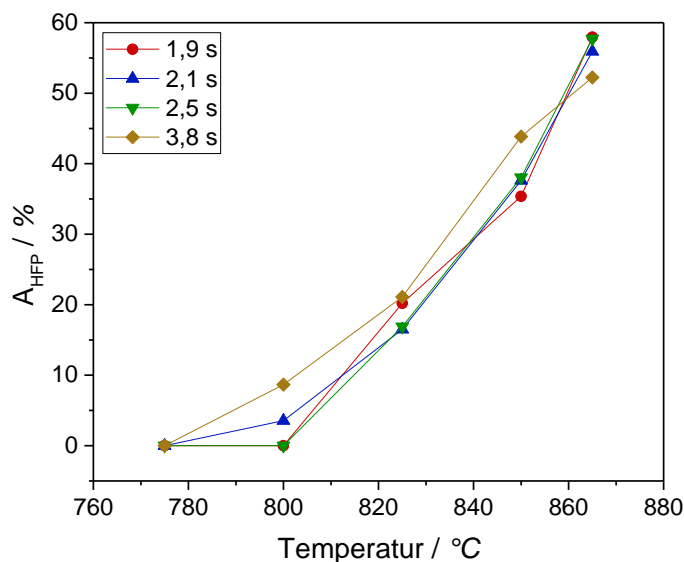


Abbildung 27 Ausbeute HFP bei der thermischen Pyrolyse von CHF_3

7.1.1.3 Ermittlung Zersetzungskinetik CHF_3

Die thermische Pyrolyse von CHF_3 kann durch einen Arrhenius-Ansatz beschrieben werden. Zur Ermittlung der Aktivierungsenergie E_A und des präexponentiellen Faktors k_0 der Reaktion wird ein Ansatz 1. Ordnung gewählt. Der Arrheniusplot ist in Abbildung 28 durch Auftragung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten $k(T)$ gegen die reziproke Temperatur dargestellt. Die Aktivierungsenergie E_A errechnet sich zu 131,3 kJ/mol und der präexponentiellen Faktor k_0 zu $4,63 \cdot 10^5$ 1/s.

Die ermittelten Aktivierungsenergien liegen um die Hälfte unter den in der Literatur beschriebenen Wert von *Han et al.* [11], der eine Aktivierungsenergie von 298 kJ/mol und einen Stoßfaktor von $5,2 \cdot 10^{13}$ ermittelt. Die im Mikroreaktor und im Stahlreaktor ermittelten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten sind im Arrhenius-Diagramm nach Abbildung 29 gegen die Literatur- und Messwerte von *Han et al.* aufgetragen. Die Messungen im konventionellen Rohr-/Stahlreaktor und die Messwerte des Mikroreaktors stimmen hierbei gut überein.

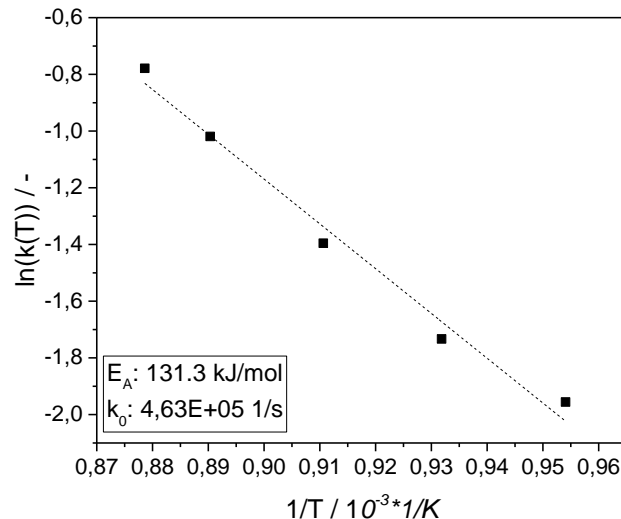


Abbildung 28 Arrhenius-Diagramm für die thermische Pyrolyse von CHF_3 im Mikroreaktor.

Die Messwerte von *Han et al.* reichen nur bis Temperaturen von 780 °C. Der Messwert für 800 °C, welcher in der NIST-Datenbank hinterlegt ist, wird extrapoliert angegeben. Eine Übereinstimmung kann für diesen letzten Messpunkt bei 775 °C zwischen den durchgeführten Messungen und der Forschergruppe um *Han et al.* festgestellt werden. Da *Han et al.* im erhöhten Temperaturbereich keine Messungen durchgeführt hat, sind Vergleiche schwierig. Allerdings ist festzuhalten, dass die Messungen im Stahl- und Mikroreaktor im untersuchten Temperaturbereich gute Übereinstimmungen erzielen. Eine weitere mögliche Erklärung für die niedrigere Aktivierungsenergie ist ein veränderter Reaktionsmechanismus oder eine katalytische Aktivität der Reaktormaterialien des Mikro- und Stahlreaktors.

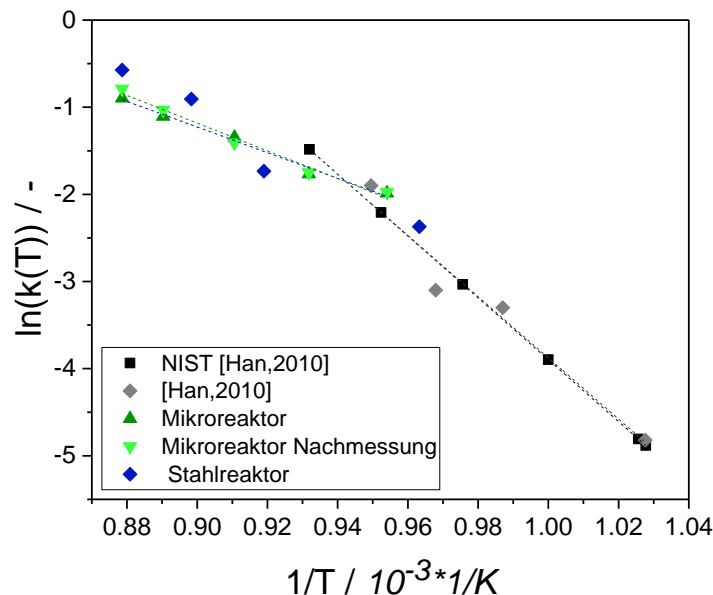


Abbildung 29 Arrhenius-Diagramm für die thermische Pyrolyse von CHF_3 für den entwickelten Mikroreaktor, den Stahlreaktor und die Literaturwerte von Han et al. [11].

7.1.1.4 Reaktionsmechanismus

Die Simulation der Reaktionsverläufe erfolgt nach den in Tabelle 4 aufgeführten kinetischen Parameter.

Tabelle 4: Kinetische Parameter der Pyrolyse von CHF_3 .

Reaktion	k_0 [1/s]	E_A [kJ/mol]	Literatur
$\text{CHF}_3 \rightarrow : \text{CF}_2 + \text{HF}$	4,63E5	131,3	Aktuelle Arbeit
$: \text{CF}_2 + : \text{CF}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{F}_4$	3,2E13	0	[13]
$\text{C}_2\text{F}_4 \rightarrow : \text{CF}_2 + : \text{CF}_2$	5,01E+16	301	[35]
$\text{C}_2\text{F}_4 + : \text{CF}_2 \rightarrow \text{C}_3\text{F}_6$	2,62E-13	76,3	[36]
$\text{C}_3\text{F}_6 \rightarrow \text{C}_2\text{F}_4 + : \text{CF}_2$	1,58E13	346	[35]
$\text{C}_3\text{F}_6 + : \text{CF}_2 \rightarrow \text{PFiB}$	6,61E-12	238	[37]
$\text{PFiB} \rightarrow \text{C}_3\text{F}_6 + : \text{CF}_2$	1,20E16	385	[35]

Die Simulation der Umsätze stimmt für die ermittelten Zersetzungsparameter gut mit den gemessenen Umsätzen über (s. Abbildung 30). Einzig die Messpunkte des Umsatzes bei einer Verweilzeit von 3,8 s weichen gering vom berechneten Kurvenverlauf ab.

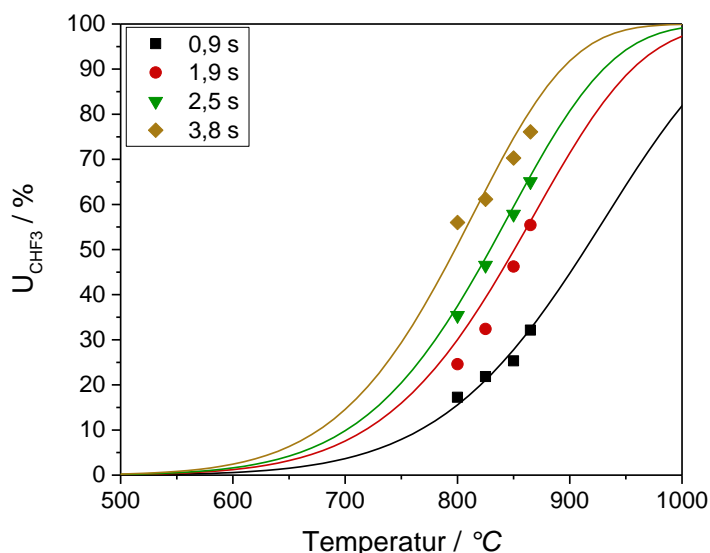


Abbildung 30 Simulierte und gemessene Umsätze an CHF_3 .

Abbildung 31 beschreibt die simulierten Konzentrationen der Fluormonomere TFE/HFP sowie des Edukts CHF_3 und die gemessenen Konzentrationen gegenüber der Verweilzeit. Die Messungen für CHF_3 bilden die berechneten Konzentrationen gut ab (analog s. Abbildung 30), wohingegen die berechneten Kurven (nach DGL-System in 3.4) für TFE und HFP Abweichungen von den Messungen aufweisen. Für die Konzentrationen an TFE und HFP ist der berechnete Verlauf für kurze Verweilzeiten unterbewertet und nähert sich im Bereich höherer Verweilzeiten den Messwerten an. Der Trend der berechneten Konzentrationsverläufe kann den Verlauf der Messwerte allerdings näherungsweise abbilden, weshalb für eine bessere Übereinstimmung die kinetischen Parameter der Literaturquellen näher überprüft werden müssten bzw. Messungen zur Ermittlung der kinetischen Parameter im Mikroreaktor selbst stattfinden sollten.

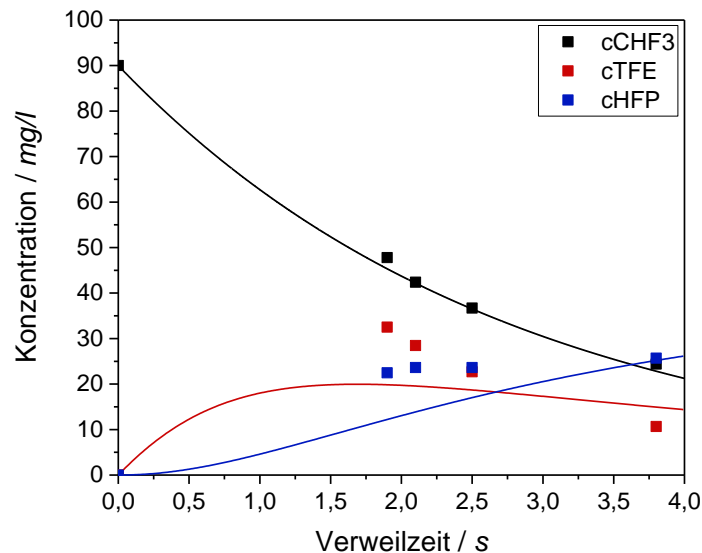


Abbildung 31 Simulierte und gemessene Konzentrationen an CHF₃, TFE und HFP.

7.1.2 Thermische Pyrolyse C₂HF₅

Die direkte chlorfreie Syntheseroute zu TFE mit Pentafluorethan als Einsatzstoff ist in Abbildung 32 dargestellt. Dabei wird davon ausgegangen, dass die Abspaltung des HF-Moleküls energetisch günstiger als ein C-C Bindungsbruch ist.

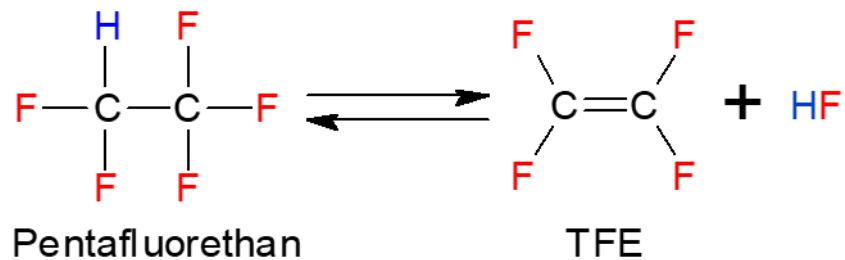


Abbildung 32 Abspaltung eines HF-Moleküls zur Synthese von TFE aus C₂HF₅.

7.1.2.1 Umsatz C₂HF₅ bei der thermischen Zersetzung

Die ermittelten Umsätze an C₂HF₅ sind für unterschiedliche Verweilzeiten in Abbildung 33 gegenüber der Reaktionstemperatur aufgetragen. In den durchgeführten Messungen ist zu erkennen, dass der Umsatz von Pentafluorethan mit einem Anstieg der Temperatur zunimmt. Zusätzlich verdeutlicht Abbildung 33 eine starke Erhöhung des Umsatzes mit einer Zunahme der Verweilzeit. Für eine Verweilzeit von 6,7 s konnte fast Vollumsatz des Einsatzstoffes beobachtet werden.

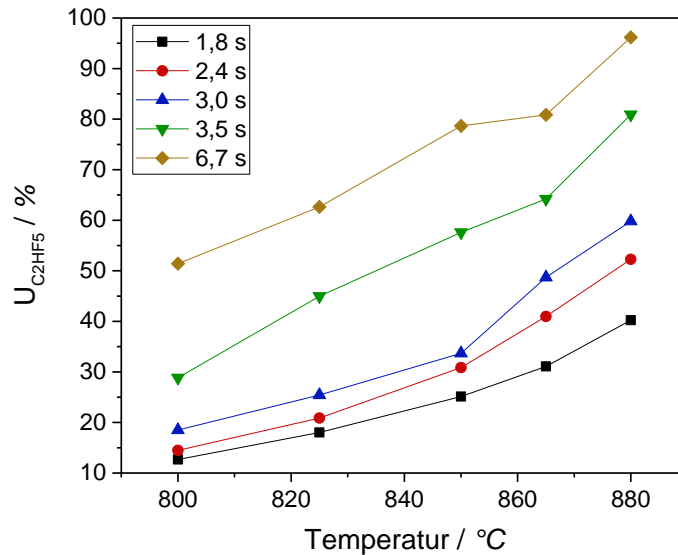


Abbildung 33 Umsatz von C₂HF₅ bei unterschiedlichen Temperaturen.

7.1.2.2 Ausbeuten Wertprodukt der thermischen Spaltung von C₂HF₅

Die thermische Pyrolyse von C₂HF₅ führt zur Synthese der Fluormonomeren TFE und HFP. Die erzielten Ausbeuten im untersuchten Temperaturbereich sind in Abbildung 34 dargestellt. Im untersuchten Temperaturbereich (s. Abbildung 34) zeigt sich, dass die Ausbeuten der Monomere TFE und HFP mit steigender Verweilzeit und Temperatur ansteigen. Die Bildung von TFE ist mit einer Ausbeute von max. 3% gering, wohingegen die Ausbeuten an HFP mit fast 20% bei einer Verweilzeit von 3,5 s deutlich höher liegen.

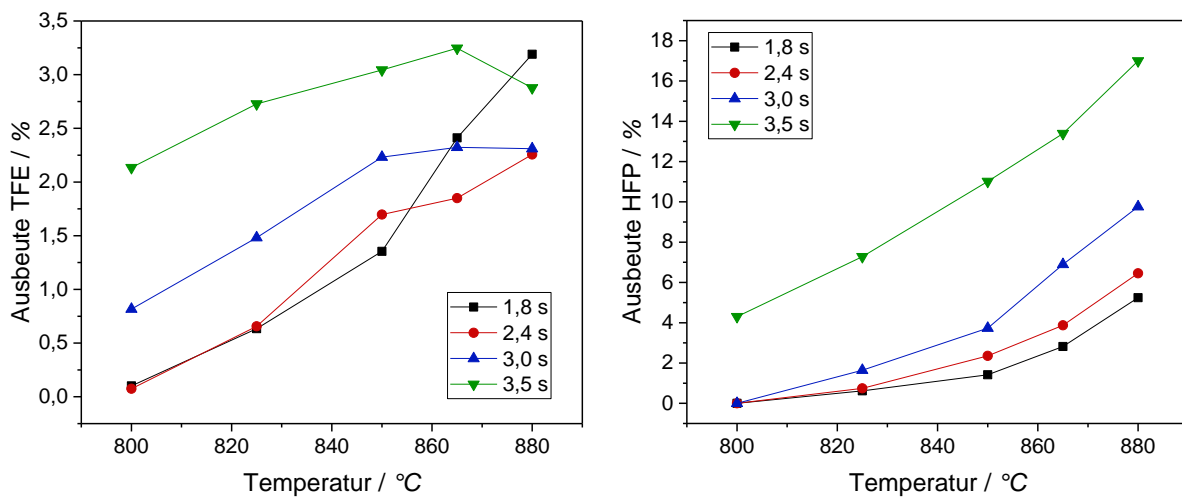


Abbildung 34 Ausbeute an TFE (links) und HFP (rechts) bei der thermischen Pyrolyse von C₂HF₅.

Die Gesamtausbeute an Wertprodukt ist in Abbildung 35 zu sehen. Mit steigender Verweilzeit und Temperatur erhöht sich die Ausbeute deutlich. Für eine Verweilzeit von 3,5 s können bei Temperaturen von 880 °C Ausbeuten an Wertprodukt von ca. 20% erzielt werden.

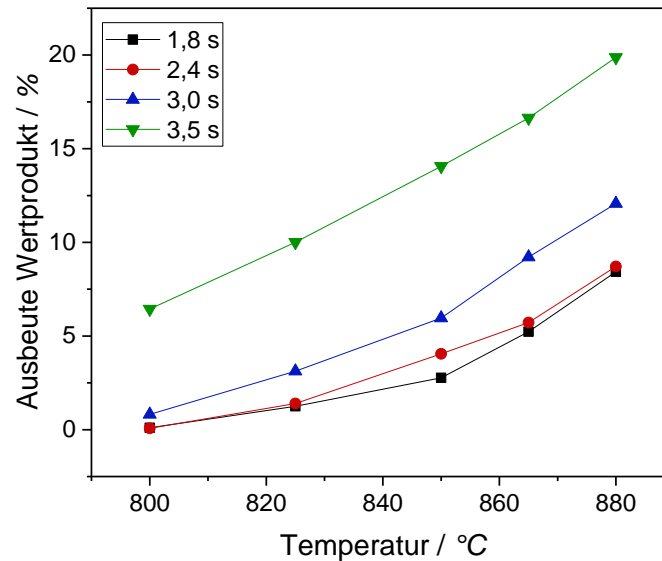


Abbildung 35 Ausbeute an Wertprodukt der thermischen Pyrolyse von C_2HF_5 .

Die grundsätzliche Möglichkeit einer Synthese der Fluormonomere TFE und HFP wird aus Abbildung 35 ersichtlich. Allerdings ist die Selektivität zu den Fluormonomeren gering und die Ausbeuten mit max. 20% ebenso.

Neben den aufgezeigten Zielprodukten werden bei der thermischen Pyrolyse von Pentafluorethan v. a. teil- und vollfluorierte Alkane sowie Alkene, bspw. CHF_3 , C_2F_6 , C_3HF_5 und nicht identifizierbare C4-Körper erzeugt. Aufgrund fehlender Kalibrier gases v. a. für länger-kettige teilfluorierte Alkane und Alkene (ab C3-Körpern), ist eine Kalibration aller Produktgase nicht möglich. Die Massenbilanzen und die dazugehörigen Ausbeuten an Wertprodukt konnten im Bereich hoher Temperaturen, in welchem die länger-kettigen Verbindungen bevorzugt auftreten, nur bis auf eine Genauigkeit von $\pm 25\%$ geschlossen werden.

7.1.2.3 Ermittlung Zersetzungskinetik C_2HF_5

Die Ermittlung der Reaktionskinetik der thermischen Pyrolyse von C_2HF_5 erfolgt durch eine Beschreibung der Reaktion mittels eines Arrhenius-Ansatzes. Zur Ermittlung der Aktivierungsenergie E_A und des präexponentiellen Faktors k_0 der Reaktion nach Arrhenius wird ein Ansatz 1. Ordnung gewählt, der durch die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten $k(T)$ mittels einer logarithmischen Auftragung der Konzentrationen gegen die Verweilzeit beschrieben wird (s. Abbildung 36).

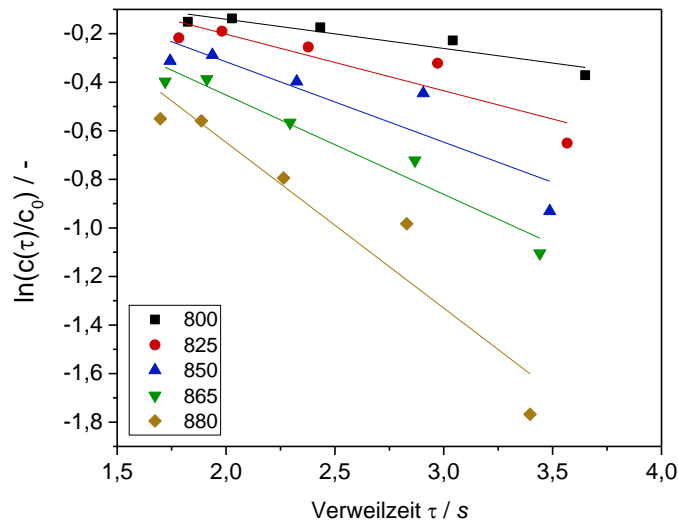


Abbildung 36 Bestimmung $k(T)$ für die thermische Pyrolyse von C_2HF_5 im Mikroreaktor mit einem Ansatz 1. Ordnung.

Der Arrheniusplot ist in Abbildung 37 durch Auftragung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten $k(T)$ gegen die reziproke Temperatur zu sehen. Die Aktivierungsenergie E_A errechnet sich zu 206 kJ/mol und der präexponentiellen Faktor k_0 zu $1,26 \cdot 10^9$ 1/s.

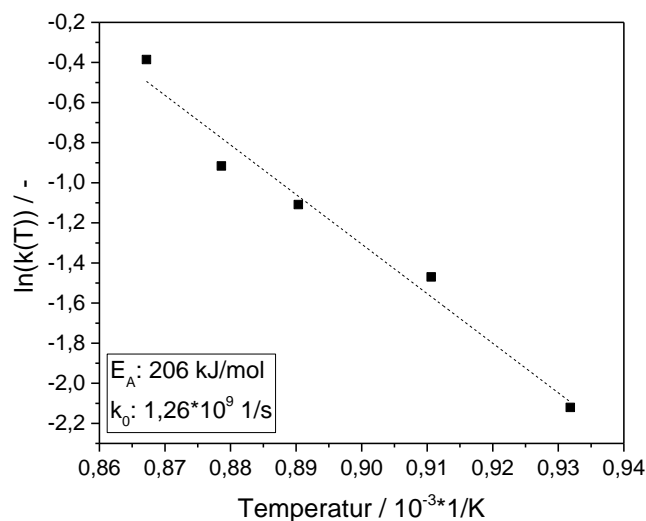


Abbildung 37 Arrhenius-Diagramm für die thermische Pyrolyse von C_2HF_5 im Mikroreaktor.

7.1.3 Thermische Pyrolyse $C_2H_2F_4$

Die Syntheseroute von TFE über die Dehydrierung von $C_2H_2F_4$ ist in Abbildung 38 dargestellt. Für die Untersuchungen von $C_2H_2F_4$ als Edukt für die TFE-Synthese wird der Ansatz verfolgt, dass die Abspaltung der H_2 -Atome leichter möglich ist als die Spaltung der C-C oder C-F Bindung.

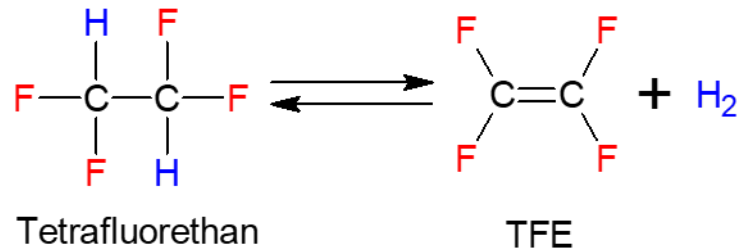


Abbildung 38 Dehydrierung von $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_4$ zur Synthese von TFE.

7.1.3.1 Umsatz

Die gemessenen Umsätze bei unterschiedlichen Verweilzeiten sind in Abbildung 39 gegenüber der Reaktionstemperatur aufgetragen. Die Messungen zeigen, dass der Umsatz von Tetrafluorethan sowohl mit steigender Temperatur als auch mit einem Anstieg der Verweilzeit zunimmt. Für eine Verweilzeit von 7,7 s ist beinahe Vollumsatz erreicht.

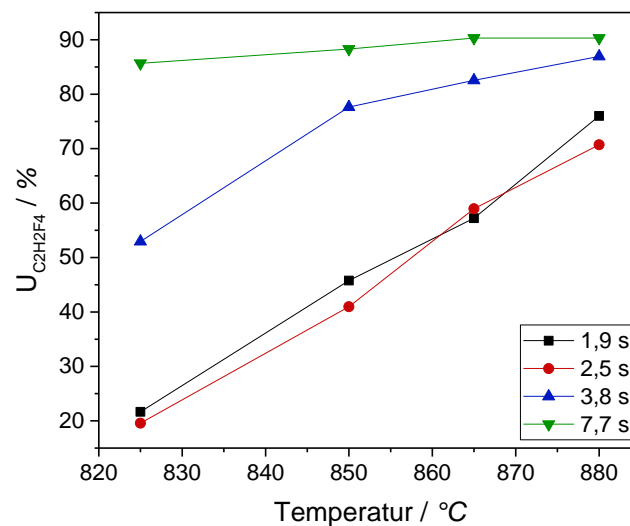


Abbildung 39 Umsatz von $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_4$ bei unterschiedlichen Temperaturen.

7.1.3.2 Ausbeute Wertprodukt der thermischen Spaltung von $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_4$

Bei der thermischen Pyrolyse von $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_4$ konnten keine Fluormonomere TFE und HFP im Produktgas detektiert werden. Die einzigen messbaren Reaktionsprodukte sind teilfluorierte C1-Körper wie beispielsweise CHF_3 aber auch teil- und vollfluorierte Alkane sowie Alkene, z. B. C_2F_6 , C_2HF_5 , C_2HF_3 und C_3HF_5 .

Aufgrund fehlender Kalibriergase v.a. für längerkettige teilfluorierte Alkane und Alkene, welche auch käuflich nicht zu erwerben sind, ist eine Kalibration der Gase nicht möglich. Die Gase CHF_3 , C_2HF_3 konnten kalibriert und daher die Ausbeuten berechnet werden. Zusätzlich wurde die Ausbeute an C_3HF_5 durch die hinterlegte Kalibration von HFP abgeschätzt. Die erzielten Ausbeuten der Produkte sind in Abbildung 40 abgebildet. Aus Abbildung 40 wird ersichtlich, dass eines der Hauptprodukte der thermischen Pyrolyse der teilfluorierte C3-Körper C_3HF_5 ist. Die Ausbeuten an CHF_3 bzw. C_2HF_3 sind mit max. 3% im untersuchten Temperaturbereich gering.

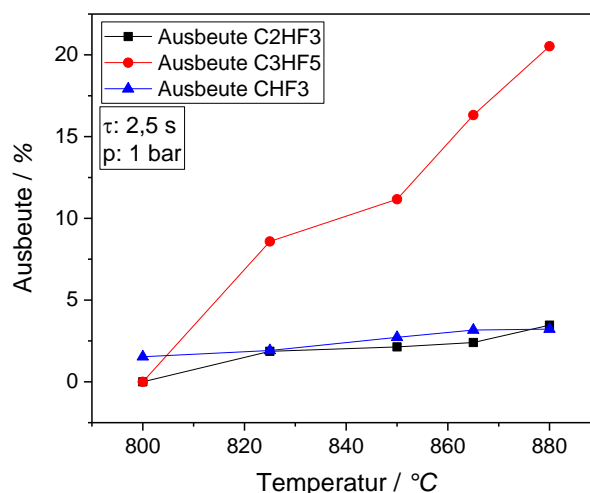


Abbildung 40 Ausbeute der Produkte CHF₃, C₂HF₃ und C₃HF₅.

Der zugrundeliegende Reaktionsmechanismus der thermischen Spaltung von C₂H₂F₄ muss daher analog zum C₂HF₅ einer bevorzugten Abspaltung eines HF-Moleküls und nicht einer Dehydrierung des H₂ folgen. Auch bei thermischer Spaltung von C₂HF₅ ist die Selektivität zum HFP und zu C₃HF₅ hoch (s. 7.1.2), wohingegen die Selektivität zu den kurzkettigen Produkten gering ist.

Eine Aussage über die erzielten Ausbeuten an längerkettigen teilfluorierten Alkenen bzw. Reaktionsprodukten ist durch die fehlenden Kalibrierungen nicht möglich.

Da einzig CHF₃ über einen weiteren Prozessschritt (s. Kapitel 7.1.1.) als Wertprodukt zur Polymerisierung herangezogen werden kann, ist C₂H₂F₄ unter rein thermischen Bedingungen kein geeigneter Ausgangsstoff zur Fluormonomersynthese und wird nicht weiter verfolgt.

7.1.4 Thermische Zersetzung - C₄H₂F₆

Die chlorfreie Syntheseroute von VDF wird im Mikroreaktor durch die Spaltung zyklischer Fluorkohlenwasserstoffe untersucht. Als Referenz wird die Spaltung von cis-1,1,2,2,3,4-Hexafluorocyclobutan aus der Gasphase betrachtet, da 1,1,2,2-Tetrafluorocyclobutan nicht verfügbar war. Durch den Aufbau dieses Moleküls ist theoretisch eine vergleichbare symmetrische Spaltungsreaktion möglich (s. Abbildung 41).

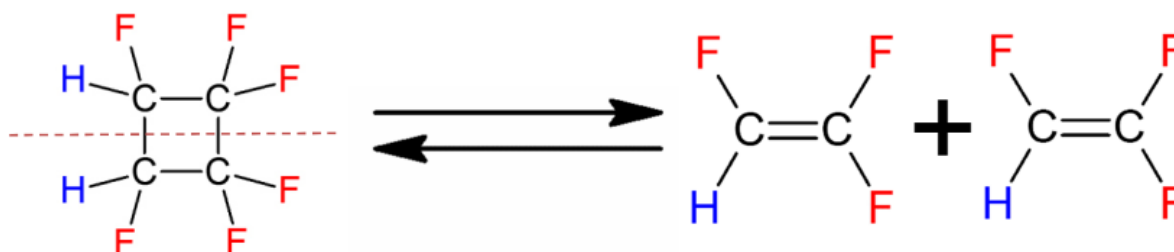


Abbildung 41 Symmetrische Spaltung von cis-1,1,2,2,3,4-Hexafluorocyclobutan.

Das Zielprodukt der Reaktion ist bei einer symmetrischen Spaltung von $C_4H_2F_6$ nicht mehr VDF, sondern stellvertretend dafür Trifluorethylen. Neben der horizontalen Spaltung kann auch eine vertikale Spaltung zu je einem Molekül TFE und VDF auftreten.

Die Spaltung wird durch eine Verweilzeitvariation von 16 – 64 s im Temperaturbereich zwischen 540 – 600 °C basierend auf den Untersuchungen von *Conlin et al.* [24] untersucht. Die Reaktion erfolgt bei atmosphärischem Druck.

7.1.4.1 Umsatz von $C_4H_2F_6$ bei der thermischen Spaltung

In Abbildung 42 sind die gemessenen Umsätze bei unterschiedlichen Verweilzeiten gegenüber der Reaktionstemperatur aufgetragen. Es zeigt sich, dass der Umsatz von Hexafluorocyclobutan sowohl mit steigender Temperatur als auch mit einer Zunahme der Verweilzeit ansteigt.

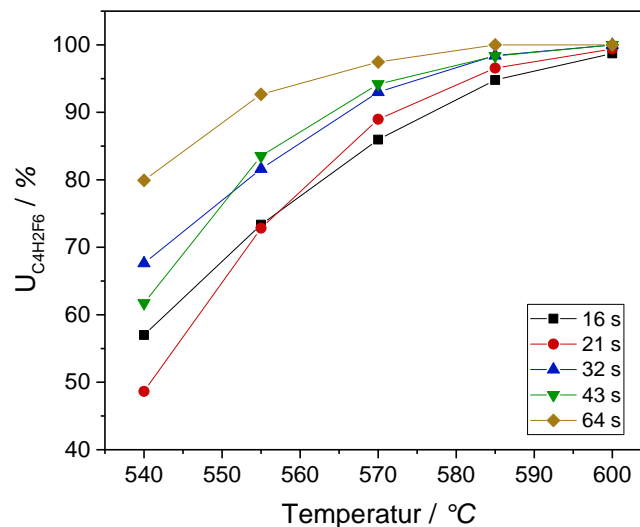


Abbildung 42 Umsatz von $C_4H_2F_6$ bei unterschiedlichen Temperaturen.

7.1.4.2 Ausbeuten Wertprodukt der thermischen Spaltung von $C_4H_2F_6$

Die erzielte Ausbeute der symmetrischen Spaltung zum Zielprodukt der Vergleichsreaktion C_2HF_3 ist in Abbildung 43 im untersuchten Temperaturbereich dargestellt. Die Ausbeute an Zielprodukt steigt mit zunehmender Temperatur bei gleichbleibender Verweilzeit an. Es ist zu beobachten, dass mit höheren Verweilzeiten ein Maximum durchlaufen wird. Die Ausbeute steigt in Richtung langer Verweilzeiten, bis zu einer Verweilzeit von $\tau = 43$ s. Die Ausbeuten bei $\tau = 64$ s fallen im Vergleich dazu deutlich geringer aus. Die erzielten Ausbeuten der symmetrischen Spaltung bewegen sich mit max. 5% auf sehr niedrigem Niveau.

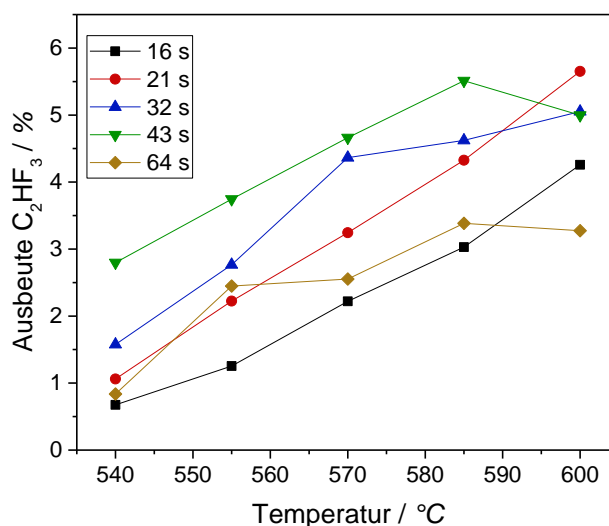


Abbildung 43 Ausbeute der symmetrischen Spaltung zum Zielprodukt C₂HF₃.

Im Folgenden wird die Ausbeute von Tetrafluorethylen und Vinylidenfluorid aus der asymmetrischen Spaltung bei verschiedenen Verweilzeiten und Temperaturen betrachtet. Die Retentionszeit beider Komponenten ist im GC identisch, weshalb eine genaue Messung der einzelnen Produkte nicht möglich ist. Aufgrund der asymmetrischen Spaltung treten beide Komponenten in einem Molverhältnis von 1:1 auf, so dass der qualitative Verlauf identisch ist. In Abbildung 44 wird exemplarisch die Ausbeute an VDF dargestellt.

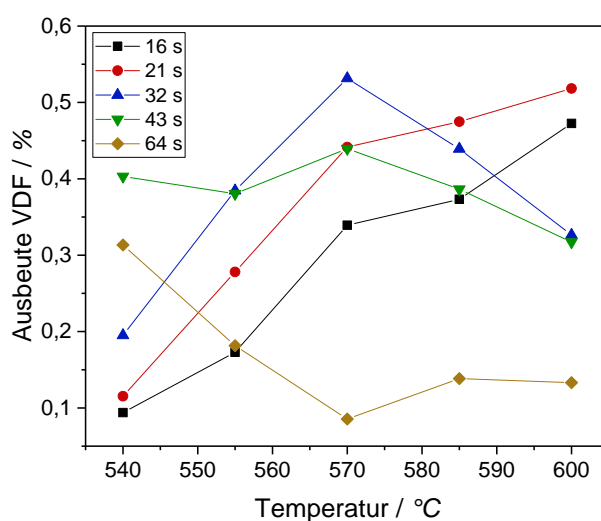


Abbildung 44 Ausbeute der asymmetrischen Spaltung zum Nebenprodukt TFE /VDF.

Das Diagramm zeigt einen ähnlichen Verlauf wie der in Abbildung 43 dargestellte Ausbeuteverlauf von Trifluorethylen. Die Kurven zeigen bei zunehmender Verweilzeit einen Anstieg der Ausbeute an VDF bis zu einem Maximum, ab welchem die Konzentration fällt. Je höher man die Reaktionstemperatur wählt, desto mehr verschiebt sich das Maximum hin zu kurzen Verweilzeiten. Bei einer Temperatur von 600 °C ist kein Maximum im gewählten Messbereich erkennbar. Besonders bei den kurzen Verweilzeiten ist ein Anstieg der Ausbeute an VDF bei zunehmender Temperatur zu verzeichnen. Die Ausbeute an VDF/TFE durch eine

asymmetrische Spaltung von $C_4H_2F_6$ ist zur symmetrischen Spaltung ca. um den Faktor 10 kleiner. Die Maxima an Ausbeute der symmetrischen zur asymmetrischen Spaltung sind sowohl bei der Temperatur als auch der Verweilzeit verschoben.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass durch eine Erhöhung der Temperatur die symmetrische Spaltung zu Trifluorethylen bevorzugt, aber auf niedrigem Niveau abläuft. Bei einer Erhöhung der Verweilzeit steigt die Konzentration bis zu einem Maximum von 5% an und fällt anschließend wieder ab. Zur Steigerung der Ausbeute sollte die Spaltung bei kürzeren Verweilzeiten und höheren Temperaturen erneut durchgeführt werden.

7.1.4.3 Ermittlung Zersetzungskinetik $C_4H_2F_6$

Zur reaktionskinetischen Beschreibung der Spaltungsreaktion von $C_4H_2F_6$ werden nach Arrhenius die Aktivierungsenergie E_A und der präexponentielle Faktor k_0 bestimmt.

Unter der Annahme einer Reaktion 1. Ord. für die Spaltung von $C_4H_2F_6$ werden aus den gemessenen Umsätzen die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten $k(T)$ durch eine logarithmische Auftragung der Konzentrationen gegen die Verweilzeit in Abbildung 45 ermittelt.

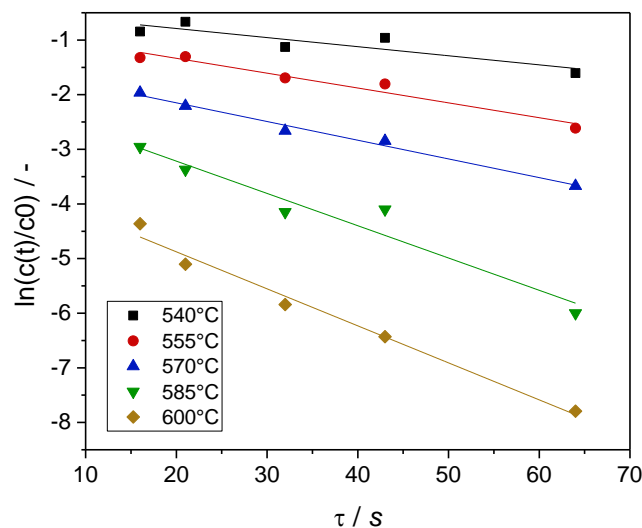


Abbildung 45 Bestimmung $k(T)$ mit einem Ansatz 1. Ordnung.

Durch Auftragung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten $k(T)$ gegen die reziproke Temperatur nach Arrhenius können die Aktivierungsenergie E_A aus der Steigung der Geraden und der präexponentielle Faktor k_0 aus dem Schnittpunkt mit der Y-Achse berechnet werden (s. Abbildung 46). Die Aktivierungsenergie ergibt sich zu 141 kJ/mol und k_0 zu $2,1 \cdot 10^7$ 1/s.

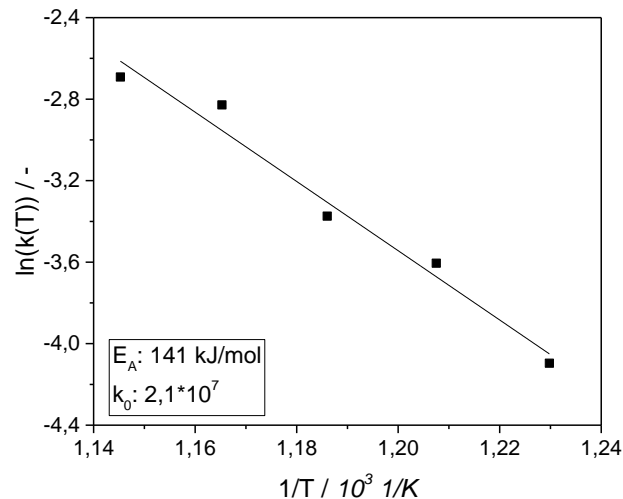


Abbildung 46 Arrhenius-Diagramm für die Zersetzung von $C_4H_2F_6$.

7.2 Katalytische Pyrolyse von teilfluorierten Edukten im Rohrreaktor (AP3)

Der Nachweis der katalytischen Aktivität des eingesetzten Systems aus K_2O auf Aktivkohle erfolgt durch eine Parameterstudie in einem Rohrreaktor. Für die Variation wurden die Parameter Temperatur, Verweilzeit, Trägermaterialien und die unterschiedlich aktiven Katalysatorkomponenten untersucht. In sämtlichen Versuchen wird Stickstoff N_2 als Trägergas verwendet. Als katalytisch aktive Komponente werden KNO_3 bzw. K_2O und als Trägermaterialien Aktivkohle untersucht.

Aus mehreren Literaturquellen (s. Kapitel 3.3.2 und 6.4) zur Erzeugung von TFE / HFP aus CHF_3 , liegen Ergebnisse vor, welche die Bildung von TFE und HFP unter thermischen sowie katalytischen Bedingungen beschreiben. Diese beweisen die Bildung von TFE / HFP sowohl unter rein thermischen Bedingungen als auch eine Reaktion von CHF_3 an unterschiedlichen Katalysatorsystemen ab 400 - 1000 °C. Diese Erkenntnisse werden zur Wahl der Prozessparameter im Rohrreaktor für eine katalytische Synthese von TFE / HFP aus CHF_3 genutzt.

7.2.1 CHF_3 als Edukt

Die Experimente zur katalytischen Umsetzung teilfluorierter Edukte finden mit CHF_3 als Einsatzstoff statt. Die untersuchten Parameter sind die Konzentration im Trägergas, die Reaktionstemperaturen und die Verweilzeit in der Katalysatorschüttung.

Neben den Zielprodukten TFE und HFP, den Edukt CHF_3 werden die unerwünschten Nebenprodukte F116 und PFIB im GC ermittelt. Die Produktspektren werden durch die Gasanalytik des Projektpartners 3M Dyneon bestätigt.

Exemplarisch werden die Ergebnisse der gemessenen Massenströme bei der katalytischen Pyrolyse von CHF_3 in Abbildung 47 gezeigt. Abbildung 47 verdeutlicht, dass eine Synthese der Produktgase bei Temperaturen bis 700 °C nicht zu beobachten ist und erst ab Temperaturen

von 800 °C detektierbar sind. Des Weiteren wird eine Abnahme der Konzentration an CHF₃ mit einer Erhöhung der Temperatur beobachtet. Die Bildung der Wertprodukt TFE / HFP ist bei Temperaturen von 800 °C am höchsten.

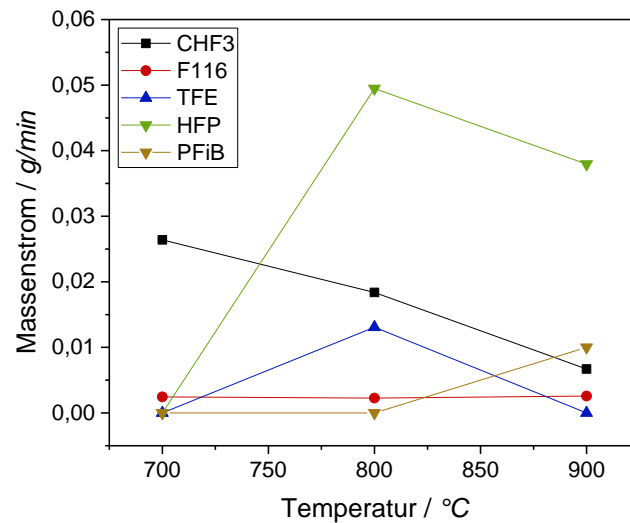


Abbildung 47 Gemessene Massenströme bei der katalytischen Pyrolyse von CHF₃.

Eine Erhöhung der Temperatur auf 900 °C erbringt keine erhöhten TFE / HFP-Konzentrationen, sondern führt zur Bildung von Nebenprodukten, bspw. F116 und v. a. PFiB. Es ist davon auszugehen, dass die gebildeten Difluorcarben-Radikale aufgrund der hohen Temperaturen direkt mit den TFE/HFP-Molekülen zu länger-kettigen C₄-Körpern (PFiB) weiterreagieren. Eine verbesserte TFE-Synthese ist bei hohen Temperaturen durch das Verschieben des thermodynamischen Gleichgewichts nicht zu beobachten.

Die ermittelten Massenströme aus zwei aufeinander folgenden Langzeitversuchen am K₂O/C-Katalysator bei 800 °C sind in Abbildung 48 gegen die Zeit aufgetragen.

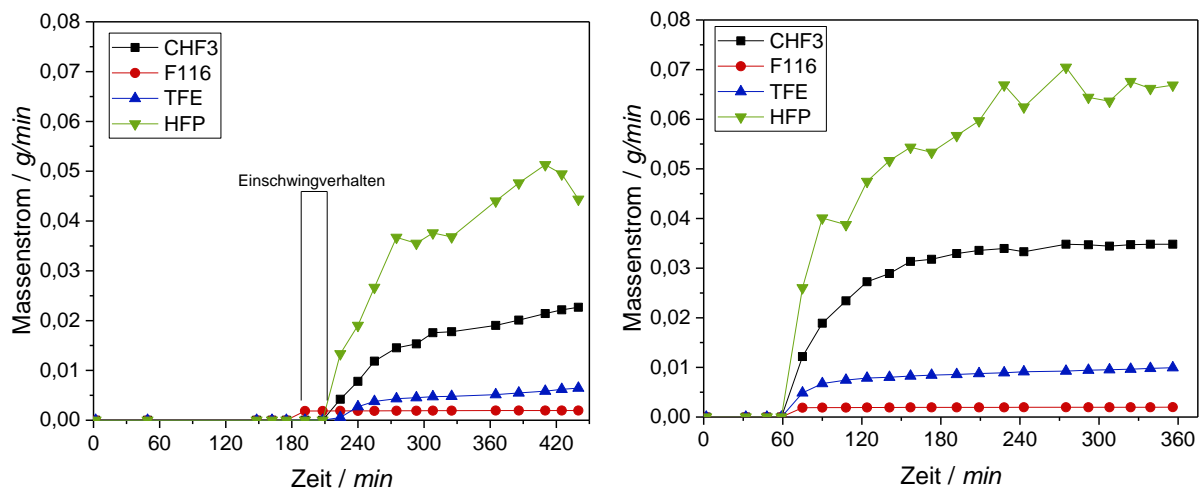


Abbildung 48 Erster Versuchstag (links) und zweiter Versuchstag (rechts) an K₂O/C.

In Abbildung 48 wird zu Beginn des Versuchs (links) ein Einschwingverhalten des Systems beobachtet, da bei Aufgabe des Eduktes einzig F116 aber kein CHF₃ im Abgas (192 min)

detektiert wird. In der Folge kann neben der Synthese von F116 ein Anstieg des Eduktgases CHF_3 und die Bildung der Zielprodukte TFE und HFP beobachtet werden. Mit ansteigender Versuchsdauer erfolgt eine zunehmende Produktbildung von TFE und HFP.

Zur Ermittlung eines möglichen Reaktionsmechanismus, bspw. über einen Radikalstarter, der bei der Umwandlung des Katalysators freigesetzt wird, und zur Überprüfung des Einschwingverhaltens des Katalysatorsystems (Reaktion von K_2O zu KF) wurde die Anlage nach dem Versuchstag abgefahren und über Nacht mit Stickstoff gespült. In Abbildung 48 (rechts) ist der folgende Versuchstag unter Einsatz des gleichen Katalysators abgebildet. Hierbei ist kein Einschwingverhalten zu detektieren, d. h. nach Aufgabe des Eduktgases CHF_3 wurde die gleiche Produktgaszusammensetzung wie am Ende des vorherigen Versuchstags gemessen. Der Katalysator muss am Ende des vorherigen Versuchstages und zu Beginn des neuen Versuches in seiner aktiven Form ($\text{K}_2\text{O}/\text{KF}$) vorliegen. Der Reaktionsmechanismus ist somit von der vorliegenden aktiven Form des Katalysators abhängig.

Abbildung 48 verdeutlicht, dass am zweiten Versuchstag nach etwa 150 min die erzeugten Massenströme einen stationären Punkt erreichen, da die TFE- und HFP-Konzentration im weiteren Verlauf des Versuchs kaum noch ansteigen.

In den meisten Versuchen mit einer Temperaturvariation, welche Temperaturen von $900\text{ }^\circ\text{C}$ überschreiten, konnte die Massenbilanz nicht ausreichend geschlossen werden. Die Ursache ist mit Reaktionen zu langkettigen gasförmigen Produkten ($> \text{C}_4$ -Körper) und zu kohlenstoffhaltigen Feststoffen zu begründen, die mit Hilfe der GC-Analytik nicht detektierbar sind. Vor allem bei Versuchen mit Temperaturen ab $900\text{ }^\circ\text{C}$ werden im Anschluss schwarze Feststoffe im Reaktor, den Reaktorleitungen und im Wasserbecken der Quenche gefunden. Es ist somit von einer Totaloxidation des Edukts zu elementarem Kohlenstoff auszugehen.

7.2.2 Vergleich zwischen thermischer und katalytischer Pyrolyse von CHF_3

Ein Vergleich der Produktspektren, die bei den durchgeführten Versuchen erzielt wurden, ist in Abbildung 49 dargestellt. Darin werden die Versuche der rein thermischen Pyrolyse mit der Pyrolyse an $\text{K}_2\text{O}/\text{C}$ -Katalysatoren bei $800\text{ }^\circ\text{C}$ gegenübergestellt.

Aus den gezeigten Produktverteilungen in Abbildung 49 wird deutlich, dass für das katalytische System die höchsten Umsätze bezüglich des Edukts CHF_3 erreicht werden. Ab $900\text{ }^\circ\text{C}$ wird bei beiden Systemen Vollumsatz erreicht.

Die höchste Ausbeute bezüglich der Zielprodukte TFE und HFP erzielt das katalytische System bei einer Temperatur von $800\text{ }^\circ\text{C}$. Hier wird neben TFE die höchste Bildungsrate für HFP gemessen. Bei den rein thermischen Versuchen kann eine höhere TFE-Bildungsrate gegenüber dem Katalysatorsystem gemessen werden, allerdings ist die Ausbeute an HFP niedriger.

Eine mögliche Begründung für die erhöhte Bildung von HFP am Katalysator ist ein verändertes Verweilzeitspektrum durch mögliche Adsorptionen an der Katalysatoroberfläche. Durch die verlängerte Verweilzeit ist eine Folgereaktion des TFE mit weiteren CF_2 -Radikalen zu einem erhöhtem HFP-Anteil im Produktspektrum möglich.

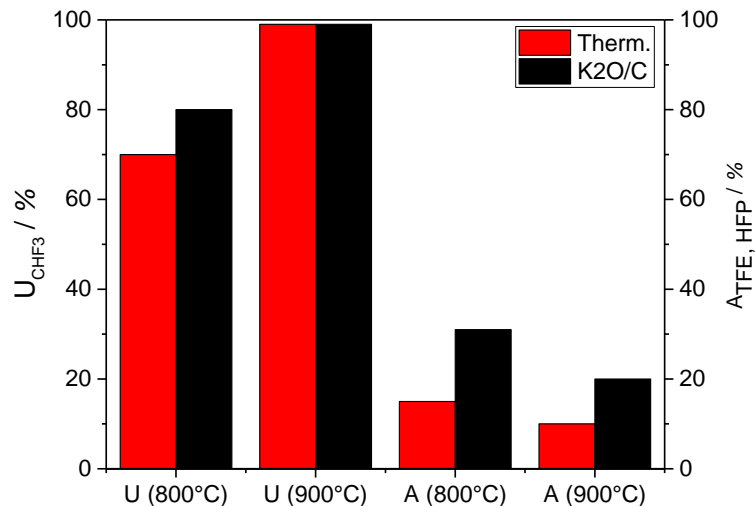


Abbildung 49 Vergleich der durchgeführten Pyrolyseversuche (thermisch: rot, katalytisch (K₂O/C): schwarz).

7.3 Carbide Derived Carbon (AP2)

Die Untersuchungen der erzeugten CDC-Schicht erfolgt durch die am Lehrstuhl für Werkstoffverarbeitung vorhandene Analytik. Für die Ermittlung der Schichtdicke werden Licht- und Raster-Elektronen Mikroskope (REM) eingesetzt. Die Elementzusammensetzung der Proben wird mittels EDX und die erzeugten chemischen Verbindungen durch XRD analysiert. Zur Bestimmung der Durchlässigkeit der CDC-Schicht gegenüber gasförmiger Flußsäure wird die Porosität der Schichten über BET- und Quecksilberporosimetrie-Messungen ermittelt.

7.3.1 Erzeugung von CDC-Schichten auf SiC-Proben

7.3.1.1 XRD

In Abbildung 50 sind die gemessenen Reflexionen von SiC C aufgeführt. Die untersuchten Proben sind die unbehandelte 0-Probe sowie die beiden bei 1000 °C, einer Haltezeit von 6 h chlorierten Proben, die mit unterschiedlichen Chlorkonzentrationen im Trägergas von 5 - 10% beaufschlagt wurden. Abbildung 50 verdeutlicht, dass im Vergleich zur 0-Probe Reflexionen im Bereich 27 ° identifiziert und diese Kohlenstoff zugeordnet werden können. Allerdings weisen die Reflexionen aufgrund des hohen amorphen Anteils des Kohlenstoffs eine geringe Intensität auf.

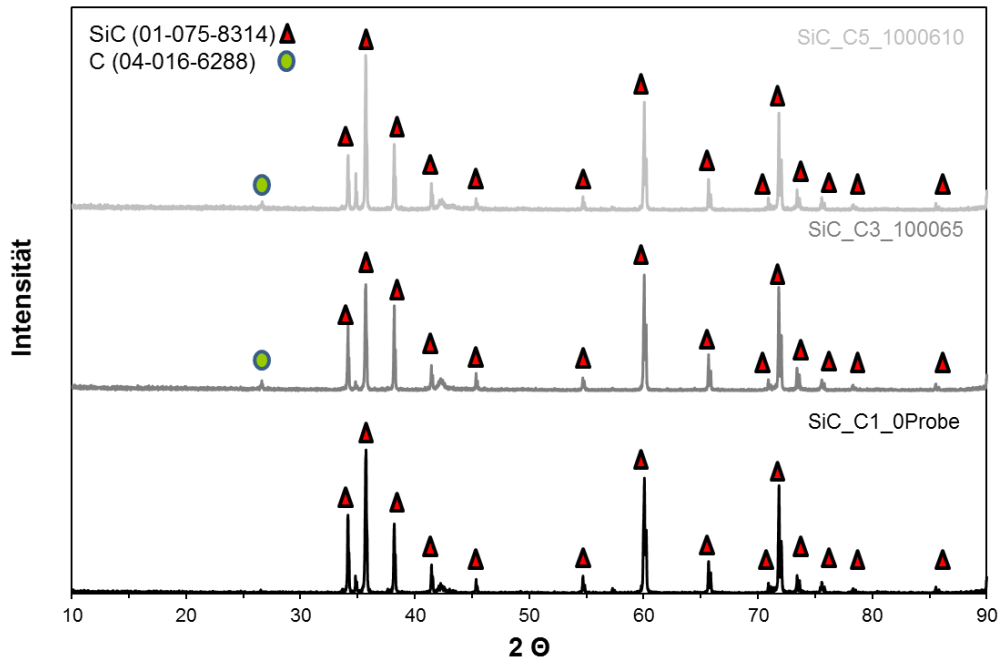


Abbildung 50 XRD-Scans von SiC C, 0-Probe (unten), mit CDC-Schicht (mitte, oben).

Für das zweite Material SiC F erfolgen alle XRD-Messungen analog zum SiC C-Material. Die gemessenen Reflexionen von SiC F sind in Abbildung 51 dargestellt. Es zeigt sich, dass bei den chlorierten Proben ebenfalls Peaks im Bereich 27° auftreten und diesen wiederum Kohlenstoff zugewiesen werden können. Die Ergebnisse stimmen für beide SiC-Materialien gut überein und zeigen, dass für beide Materialien die gleiche Kohlenstoffkonfiguration gebildet wird.

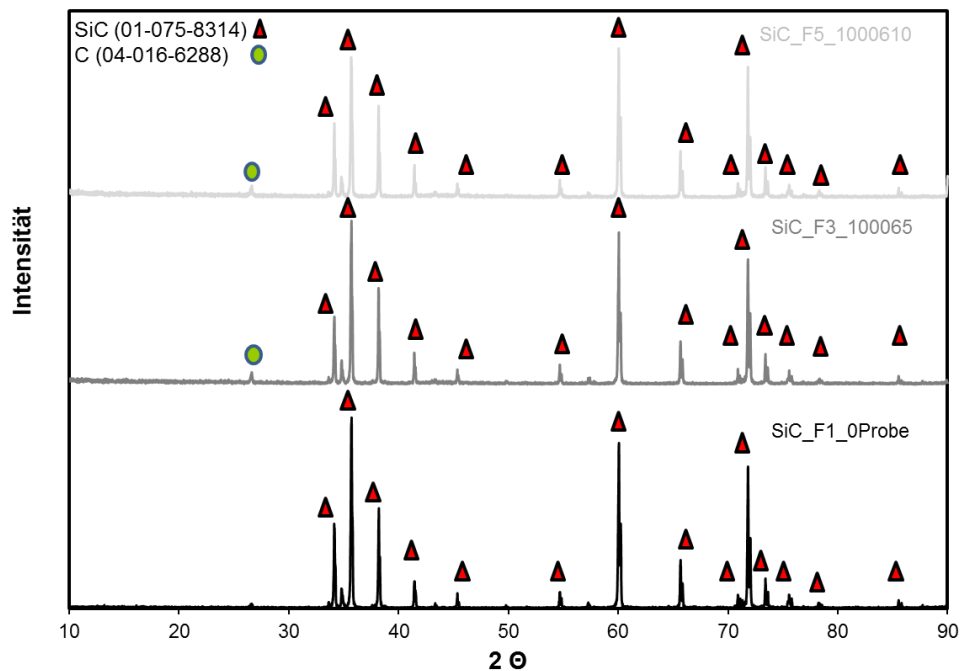


Abbildung 51 XRD-Scans von SiC F, 0-Probe (unten), mit CDC-Schicht (mitte, oben).

7.3.1.2 Lichtmikroskop

Für die Untersuchungen der Proben unter dem Lichtmikroskop werden die Proben in Harz eingebettet und geschliffen. Die Querschnitte der beiden eingesetzten Materialien, bei denen die besten Ergebnisse hinsichtlich der Schichtdicke erzielt worden sind (Temperatur: 1000 °C, Haltezeit: 6 h, Chlorkonz. im Trägergas: 10 %), werden in Abbildung 52 dargestellt. Die Aufnahmen zeigen, dass unter den gewählten Parametern eine mit der Oberfläche verbundene Schicht erzeugt wird.

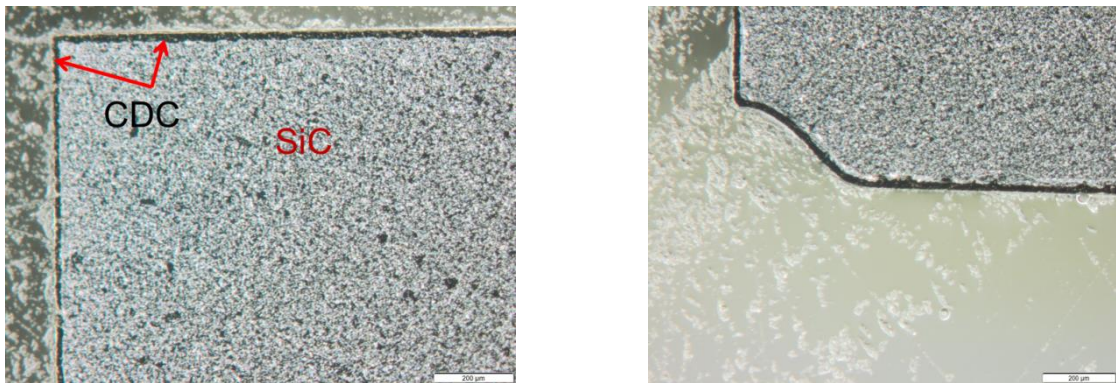


Abbildung 52 Querschnitt SiC C (links), Querschnitt SiC F (rechts), 90-fache Vergrößerung.

Die Annahme einer Anbindung der CDC-Schicht unter den gewählten Syntheseparametern (Temperatur: 1000 °C, Haltezeit: 6 h, Chlorkonz. im Trägergas: 10%) bestätigt sich bei 100-facher Vergrößerung. Abbildung 53 (links) zeigt eine Vergrößerung des Querschnitts mit der CDC-Schicht, die an das Ausgangsmaterial SiC C angebunden ist. Die geschlossene und mit einer CDC-Schicht bedeckte Oberfläche ist in Abbildung 53 (rechts) dargestellt. Diese zeigt, dass die gebildete Schicht nicht komplett glatt ist und einige Defektstellen aufweist.

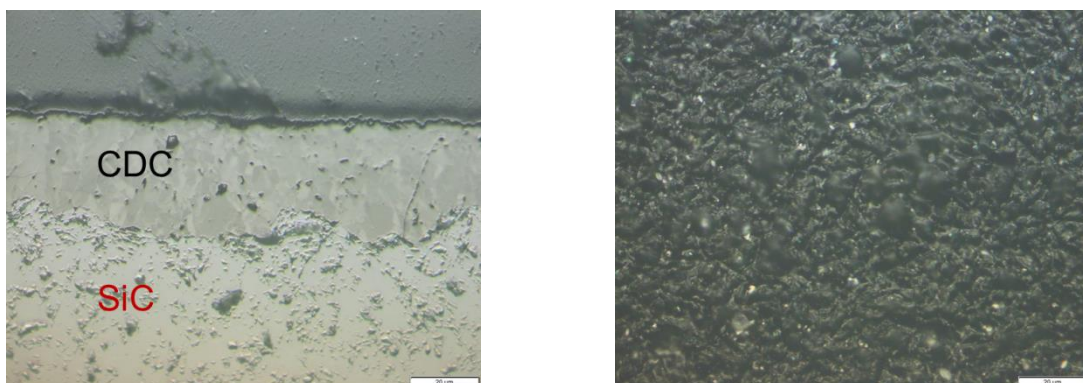


Abbildung 53 Querschnitt SiC C (links), Oberfläche SiC C (rechts), 100-fache Vergrößerung.

Vergleichbare Ergebnisse werden für das Material SiC F erzielt. Die in Abbildung 54 gezeigte CDC-Schicht weist eine Anbindung an das SiC-Ausgangsmaterial auf, die erzeugte Schicht in Abbildung 54 ist trotz einiger Unebenheit geschlossen und bedeckt das Grundmaterial komplett.

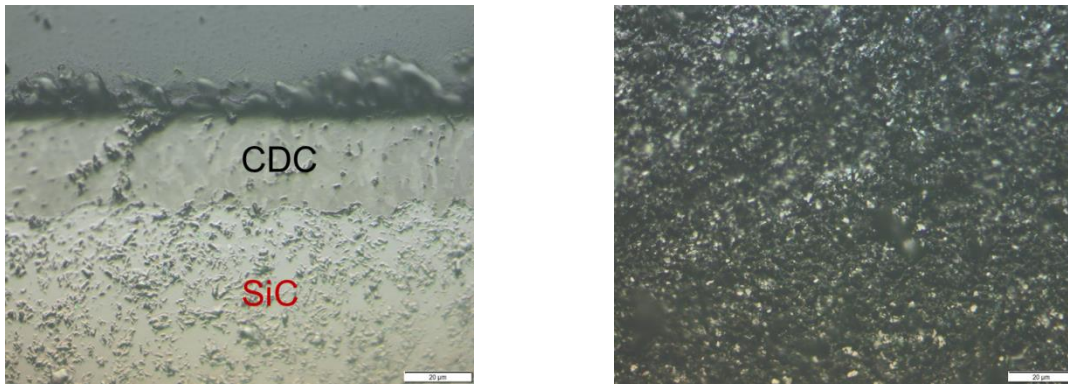


Abbildung 54 Querschnitt SiC F (links), Oberfläche SiC F (rechts), 100-fache Vergrößerung.

7.3.1.3 Gravimetrische Untersuchung

Die Massenverluste der beiden eingesetzten Materialien, die bei Chlorierung der Proben gemessen werden, sind unter Abbildung 55 und Abbildung 56 aufgeführt. Die Bildung von CDC-Schichten auf SiC C und SiC F wird erst ab Temperaturen von 1000 °C beobachtet. Die gravimetrische Auswertung der Versuche verzeichnet für die Proben bei Temperaturen von 800 °C für das SiC C keine Masseverluste (Probe-Nr. SiC_C6_800°C,3h,5%Cl₂) und bei SiC F sehr geringe Massenverluste (SiC_F6_800°C,3h,5%Cl₂), die im Bereich der Messtoleranz liegen. Aus Abbildung 55 wird ersichtlich, dass der Parameter Haltezeit neben der Temperatur den größten Einfluss auf den Massenverlust des SiC C aufgrund der fehlenden Diffusionslimitierung des Cl₂ und somit zur Ausbildung der CDC-Schicht besitzt. Der Vergleich der Proben SiC_C3_1000°C,3h,5%Cl₂ und SiC_C3_1000°C,6h,5%Cl₂ sowie der Proben SiC_C3_1000°C,3h,10%Cl₂ und SiC_C3_1000°C,6h,10%Cl₂ zeigt eine Verdopplung des Massenverlusts bei einer Verdopplung der Haltezeit an.

Der Parameter der Chlorkonzentration im Trägergas weist hingegen bei einer Verdopplung der Konzentration keinen signifikant höheren Massenverlust auf (Vgl. Probe SiC_C3_1000°C,6h,5%Cl₂ und SiC_C3_1000°C,6h,10%Cl₂).

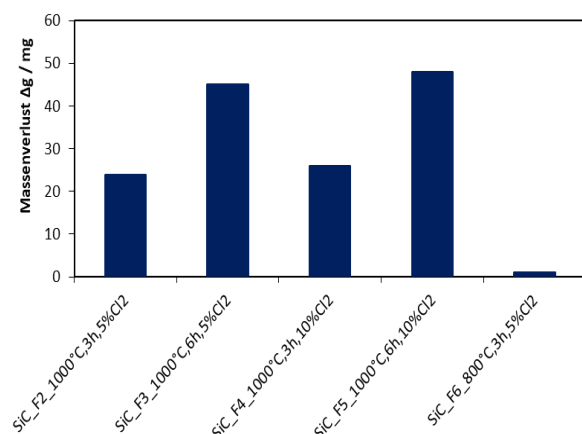
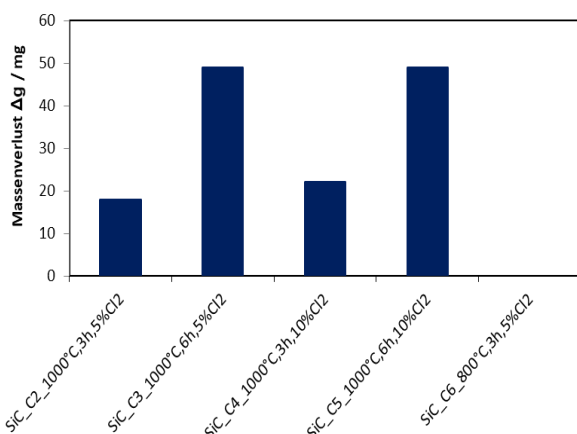


Abbildung 55 Massenverlust Δm von SiC C. Abbildung 56 Massenverlust Δm von SiC F.

Aufgrund der gewonnenen Ergebnisse werden für das Aufbringen einer CDC-Schutzschicht auf die Reaktorwand die Parameter Temperatur und Haltezeit als die signifikanten

Einflussparameter identifiziert. Für eine möglichst große und zur Abscheidung von Katalysatorpartikeln dicke CDC-Schutzschicht sind Temperaturen von mindestens 1000 °C und hohe Haltezeiten von 6 h notwendig.

7.3.1.4 REM / EDX

Zur genauen Bestimmung der Schichtdicken und zur Ermittlung der Elementzusammensetzung der erzeugten CDC-Schichten finden REM/EDX- Untersuchungen an den Proben statt. Die REM-Aufnahmen der Querschnitte der Materialien SiC C und SiC F sowie die vermessenen Schichtdicken sind in Abbildung 57 und Abbildung 58 dargestellt.

In beiden Abbildungen können CDC-Schichten detektiert werden, die eine Anbindung an das Ausgangsmaterial aufweisen. Im Vergleich der beiden Abbildungen werden die unterschiedlichen Korngrößen der Partikel der Ausgangsmaterialien SiC C (bimodal) und SiC F (< 5 µm) deutlich. Die erzielten Schichtdicken der CDC-Schicht fallen für das SiC C mit ca. 20 µm im Vergleich zum SiC F mit ca. 27 – 30 µm geringer aus. Des Weiteren werden in der CDC-Schicht, die auf Basis des SiC C erzeugt wird, mehr Störstellen bzw. größere Defekte ermittelt. Zusätzlich sind in den bisherigen Untersuchungen keine Anzeichen für eine maximale Schichtdicke durch eine mögliche Diffusionslimitierung der Chlormoleküle aufgetreten. Im Hinblick einer Schutzfunktion der CDC-Schicht müssen weitere Untersuchungen erfolgen, die eine Diffusionslimitierung der Chlormoleküle nachweist. Dies ist notwendig, um einen Angriff des SiC-Grundmaterials durch HF-Moleküle, welche ebenfalls durch die CDC-Schicht diffundieren, auszuschließen.

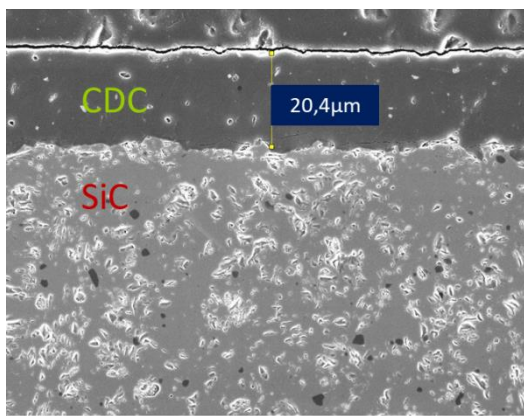


Abbildung 57 Querschnitt SiC C,
1000-fache Vergrößerung.

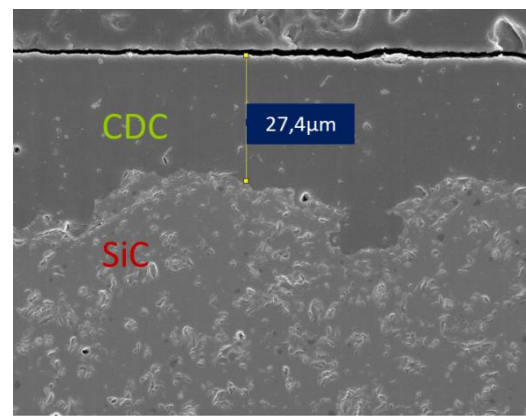


Abbildung 58 Querschnitt SiC F,
1000-fache Vergrößerung.

Die REM-Aufnahme in Abbildung 59 zeigt den Querschnitt der SiC C-Probe und die für die EDX-Untersuchung ausgewählten Bereiche. In Abbildung 60 sind die Elementzusammensetzung der untersuchten Bereiche aufgetragen. Es zeigt sich, dass die beiden Spektren 1 und 2, welche in der CDC-Schicht aufgenommen worden sind, fast ausschließlich aus Kohlenstoff und einem Fremdatomanteil an Sauerstoff (5%) und Chlor (2%) bestehen. Die Spektren 3 und 4 werden auf dem SiC-Ausgangsmaterial aufgenommen. In diesen beiden Spektren wird die Zusammensetzung des SiC-Ausgangsmaterials mit fast gleichen Anteilen an Si-Atomen und C-

Atomen deutlich. Hinsichtlich der Korrosion durch auftretende HF-Moleküle sind die erzielten REM/EDX-Ergebnisse positiv, da in den untersuchten CDC-Schichten keine Si-Atome zur Reaktion bereitstehen.

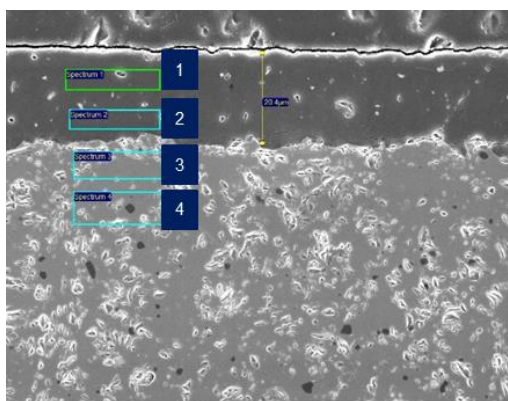


Abbildung 59 Querschnitt SiC C, aufgenommene Spektren.

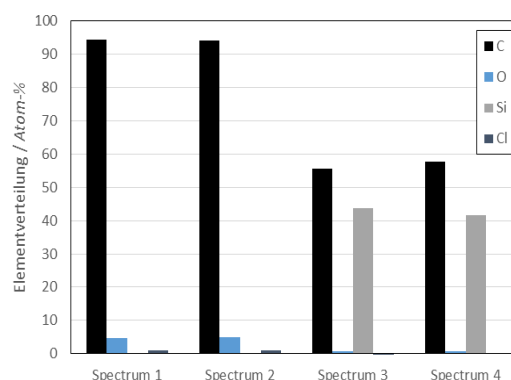


Abbildung 60 Elementverteilung in der CDC-Schicht und SiC C.

Zur weiteren Überprüfung der Schutzeigenschaften des Kohlenstoffs werden EDX-Untersuchungen der Oberfläche durchgeführt. Es wird dabei überprüft, ob eine ausreichende Kohlenstoffschicht in den Defekten und Störstellen erreicht wird, um den Schutz des Grundmaterials zu gewährleisten. Die untersuchten Stellen auf der Oberfläche sind in Abbildung 61 abgebildet. Es wurden Messpunkte auf der geschlossenen Kohlenstoffschicht und in den Störstellen an der Oberfläche der CDC-Schicht untersucht. Abbildung 62 stellt die gemessene Elementzusammensetzung der einzelnen Spektren dar. Die Verteilungen in Abbildung 62 zeigen, dass an allen Messpunkten die Schicht ausschließlich aus Kohlenstoffatomen und Anteilen an Fremdatomen von Cl (bis zu 13%) und O (ca. 4%) besteht. Der Elektronenstrahl des REM schlägt laut den Ergebnissen an den Defektstellen nicht auf das SiC-Grundmaterial durch, weshalb auch an den Störstellen eine Schichtdicke von 10 µm vorhanden ist.

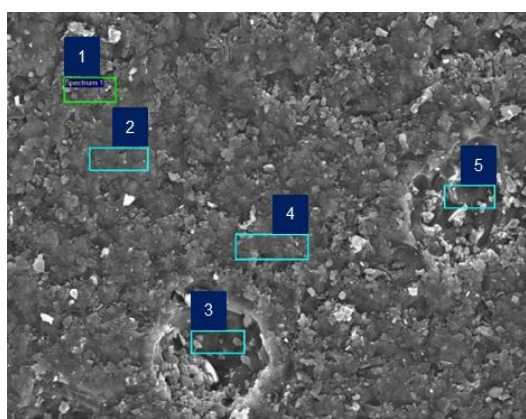


Abbildung 61 Querschnitt SiC C, aufgenommene Spektren.

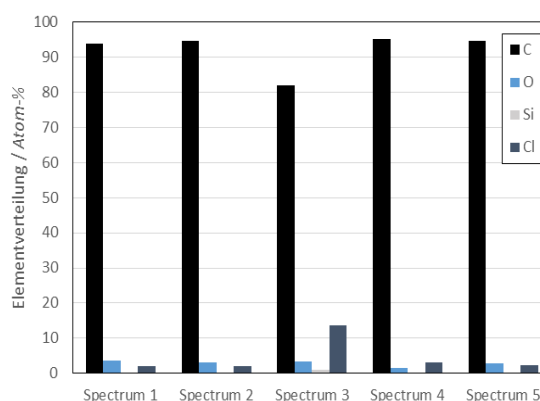


Abbildung 62 Elementverteilung in der CDC-Schicht über SiC C.

Für das Material SiC F erfolgen die analogen Untersuchungen. Abbildung 63 zeigt den Querschnitt der untersuchten Probe sowie die vier ausgewählten Bereiche, an denen EDX-Messungen durchgeführt werden. Die resultierenden Elementzusammensetzungen sind in Abbildung 64 dargestellt. Die Ergebnisse zeigen, dass der Bereich der CDC-Schicht fast ausschließlich aus Kohlenstoffatomen und geringen Anteilen an Fremdatomen, z. B. Chlor und Sauerstoff, besteht. Die Spektren, die auf dem Ausgangsmaterial aufgenommen werden, setzen sich aus Kohlenstoff und Silizium zusammen. Es werden keine Fremdatome in diesen Bereichen nachgewiesen.

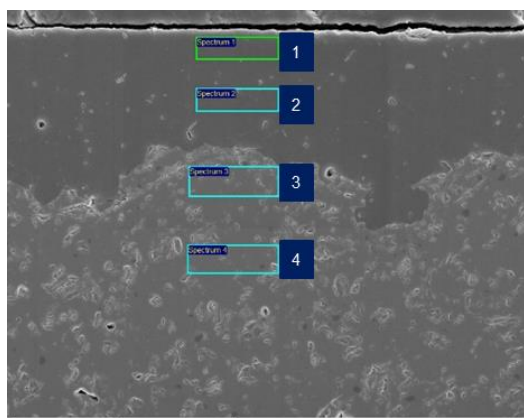


Abbildung 63 Querschnitt SiC F, aufgenommene Spektren.

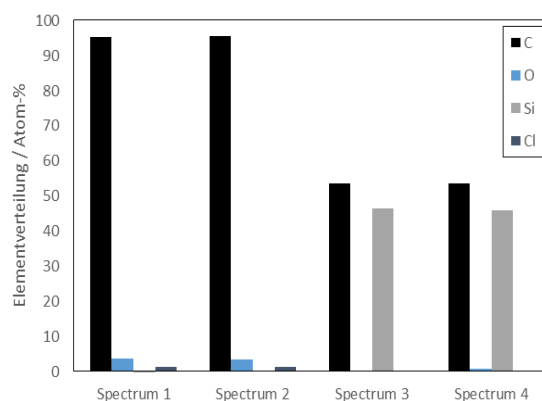


Abbildung 64 Elementverteilung in der CDC-Schicht und SiC F.

Neben dem Querschnitt wird bei dem Material SiC F auch die Oberfläche hinsichtlich der Elementzusammensetzung überprüft. In Abbildung 65 sind die untersuchten Stellen an der Oberfläche sowie Defekte abgebildet. Im Gegensatz zu SiC C sind die Störstellen des Materials SiC F deutlich kleiner und von einem geringeren Durchmesser. Die Aufnahmen bestätigen die Beobachtungen aus den Querschnitten der Proben, bei denen ebenfalls kleinere Defekte im SiC F zu sehen sind.

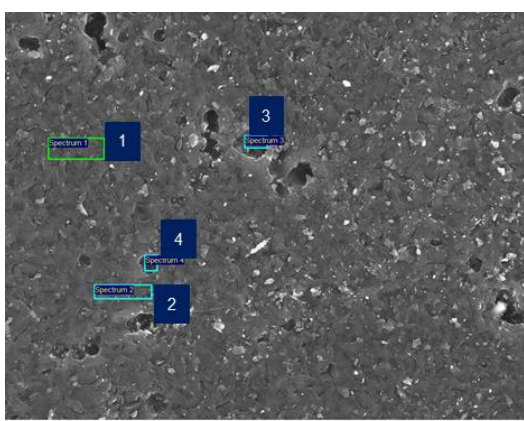


Abbildung 65 Oberfläche CDC-Schicht auf SiC F.

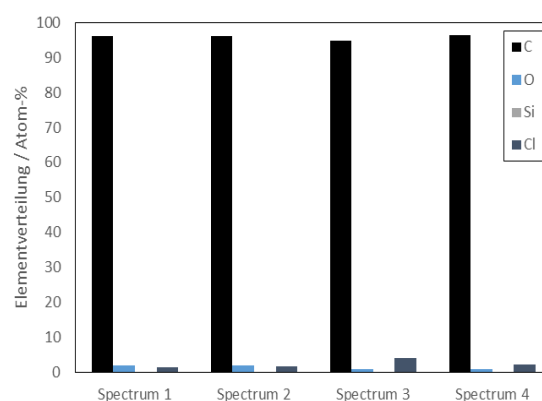


Abbildung 66 Elementverteilung in CDC-Oberfläche über SiC F.

Die gemessene Elementzusammensetzung ist in Abbildung 66 zu sehen. Für die vier aufgenommenen Spektren wird, abgesehen von einem Fremdatomanteil an Chlor und Sauerstoff, nur Kohlenstoff detektiert. Die Spektren 3 und 4, die in zwei Defekten der Oberfläche aufgenommen werden, weisen keine Siliziumatome auf, weshalb bei SiC F von einer mindestens 10 µm hohen CDC-Schicht auszugehen ist.

Für beide Materialien wurde eine vollständige und durchgehende Schutzschicht nach den REM/EDX-Ergebnissen erreicht.

7.3.1.5 BET- und Quecksilberporosimetrie- Messung

Die Bestimmung der BET-Oberfläche und die Größe der erzeugten Poren innerhalb der CDC-Schicht sind für die spätere Anwendung von entscheidender Bedeutung. Zum einen ist eine große BET-Oberfläche notwendig, um die CDC-Schicht als Trägermaterial für verschiedene Katalysatorsysteme zu verwenden. Zum anderen müssen die erzeugten Poren möglichst kleine Durchmesser aufweisen, da ansonsten der Schutzmechanismus gegenüber der unter Reaktionsbedingungen erzeugten HF nicht gewährleistet ist.

Die Ergebnisse der BET-Messungen sind in Abbildung 67 zu sehen. Es zeigt sich sowohl bei SiC C als auch bei SiC F ein deutlicher Anstieg der BET-Oberfläche der Proben mit CDC-Schicht gegenüber den vermessenen 0-Proben des reinen Ausgangsmaterials. Für die Proben vom SiC C werden die höchsten BET-Oberflächen mit Werten von 11,3 m²/g (6 h, 1000 °C) erreicht. Analog zu den Ergebnissen der BET-Messung zeigt sich bei der Quecksilberporosimetrie in Abbildung 68 ein Anstieg der gesamten Porenoberfläche durch das Aufbringen der CDC-Schicht gegenüber den 0-Proben.

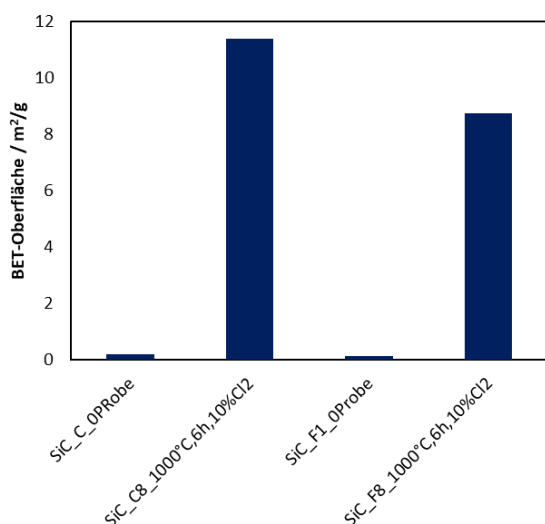


Abbildung 67 BET-Oberfläche SiC C und F, ohne (links) mit CDC (rechts).

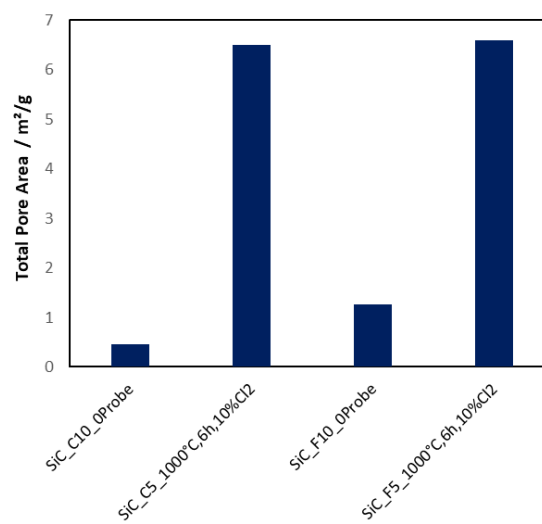


Abbildung 68 Hg-Porosimetrie SiC C und F, ohne (links) und mit CDC (rechts).

Im Hinblick auf die Schutzfunktion der CDC-Schicht gegenüber gasförmiger HF muss v. a. die Porengröße herangezogen werden, um eine Diffusion von HF-Molekülen durch die CDC-Schicht auf das Grundmaterial zu vermeiden. In Abbildung 69 sind die durch Quecksilberporosimetrie ermittelten durchschnittlichen Porendurchmesser aufgetragen. Abbildung 69

verdeutlicht, dass der durchschnittliche Porendurchmesser durch das Aufbringen einer CDC-Schicht nicht ansteigt. Im Falle der beiden untersuchten Proben (SiC_C5_1000°C,6h,10%Cl₂, SiC_F5_1000°C,6h,10%Cl₂) kann eine Verringerung des durchschnittlichen Durchmessers beobachtet werden. Für eine mögliche Schutzfunktion der CDC-Schicht müssen neben der Gesamtverteilung auch die einzelnen Porendurchmesser betrachtet werden.

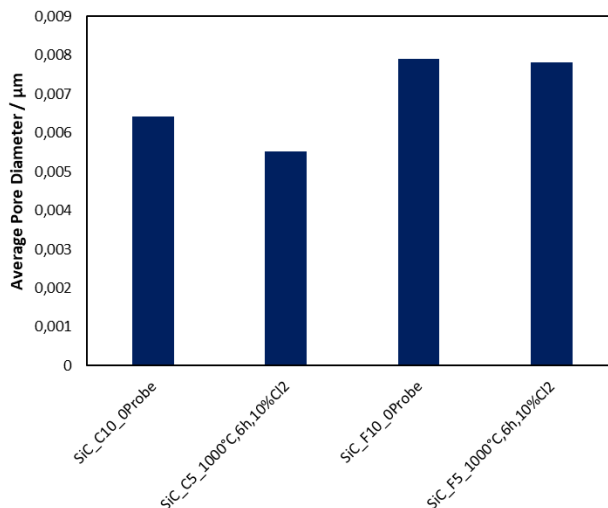


Abbildung 69 Hg- porosimetrie SiC C und F, Durchschn. Porendurchmesser, ohne (links) und mit CDC-Schicht (rechts).

Exemplarisch sind in Abbildung 70 und Abbildung 71 die aus der BET-Messung resultierende Verteilung der Porengrößen aufgetragen. Die 0-Probe in Abbildung 70 (SiC_C1_0Probe) weist dabei eine sehr enge Größenverteilung mit einem Maximum der Porengröße von 2 - 3 nm auf. Im Gegensatz dazu zeigt sich bei der Probe mit CDC-Schicht (SiC_C8_1000°C,6h,10%Cl₂) in Abbildung 71 ein deutlicher Anstieg der Verteilung im Bereich größerer Poren bis zu einem maximalen Porendurchmesser von 10 nm. Bei Poren mit Durchmessern von 10 nm ist eine Schutzfunktion in Form einer Diffusionsbarriere, die Bindungslänge von HF beträgt 95 pm, nicht mehr gewährleistet.

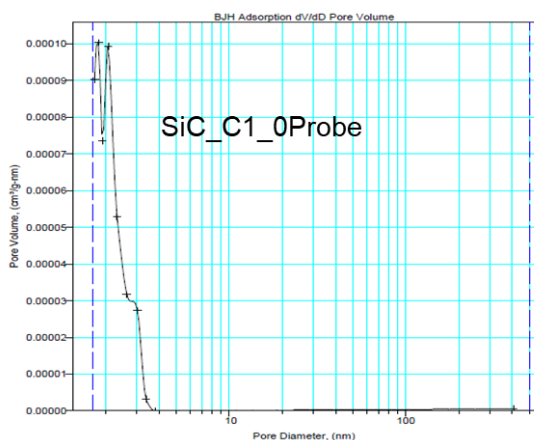


Abbildung 70 Porengröße aus BET-Messung SiC C ohne CDC.

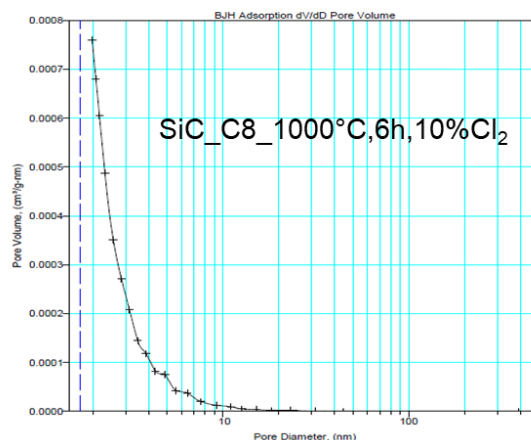


Abbildung 71 Porengröße aus BET-Messung SiC C mit CDC.

Die Ergebnisse zeigen, dass durch das Aufbringen einer CDC-Schicht die Oberfläche tendenziell als Katalysatorträger modifiziert werden kann. Im Vergleich zu den eingesetzten Katalysatorträgern, z. B. Aktivkohle, liegen die Werte immer noch um den Faktor 100 niedriger und müssen für eine Anwendung weiter optimiert werden. Zusätzlich ist eine Verwendung der CDC-Schicht als Schutzfunktion für das SiC-Grundmaterial in weiteren Korrosionsuntersuchungen zu überprüfen, da aufgrund der hohen gemessenen Porendurchmesser eine Beschädigung des SiC-Grundmaterials durch gasförmige Flusssäure nicht auszuschließen ist.

7.3.2 Untersuchungen zur Diffusionslimitierung

Die Eignung der CDC-Schicht als Schutzschicht gegenüber der auftretenden gasförmigen HF wurde im Aufbau von Abbildung 23 getestet. Die Temperatur war 1000 °C bei einer Chlorgaskonzentration von 100%. Die Versuche werden in 6 h-Schritten bis zu einer gesamten Versuchsdauer von 48 h durchgeführt, um eine mögliche Diffusionslimitierung zu detektieren. Die Ergebnisse bis 48 Betriebsstunden sind in Abbildung 72 und Abbildung 73 dargestellt. Unter reiner Chlorgasatmosphäre sind die erzeugten CDC-Schichten mit 50 µm/6 h gegenüber 30 µm/6 h dicker als im durchströmten Rohrofen, was den Einfluss der Chlorgaskonzentration aufzeigt. Bei einer Versuchsdauer von 48 h werden Schichtdicken von 400 µm auf dem SiC Grundmaterial erzeugt. Durch das konstante Schichtdickenwachstum konnte keine Diffusionslimitierung nachgewiesen werden.

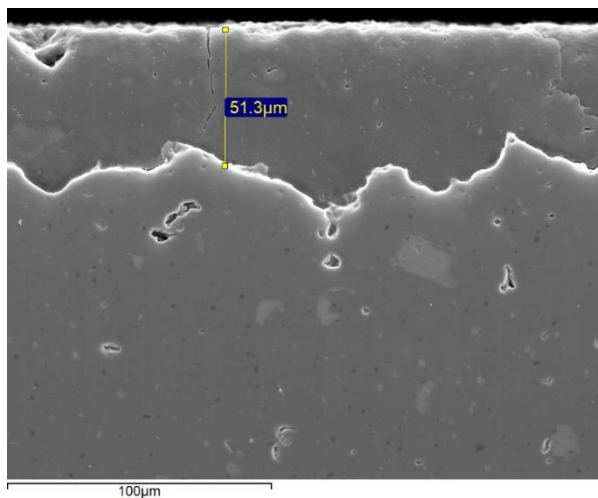


Abbildung 72 Schichtdicke nach 6 h SiC F.

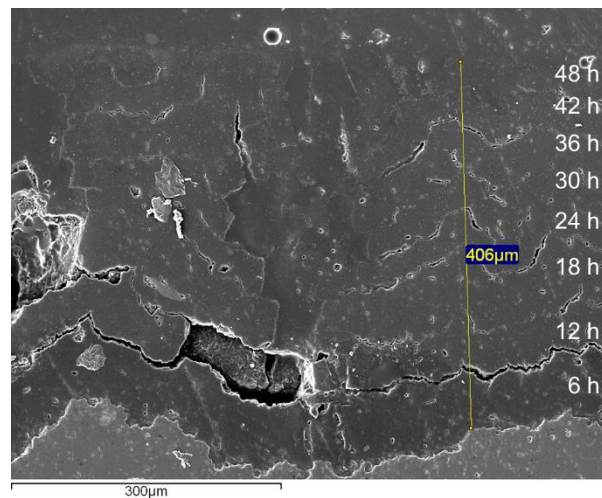


Abbildung 73 Schichtdicke nach 48 h SiC F.

7.3.3 Schutz des SiC Grundmaterials

Da eine Diffusionslimitierung nicht gemessen wurde, sind zusätzliche Maßnahmen zum Schutz des SiC-Reaktorwerkstoffs gegenüber der auftretenden HF und zum gasdichten Verschluss der Reaktoroberfläche untersucht worden.

7.3.3.1 Graphitkleber

Zum Schutz des SiC-Materials wird versucht, das Kohlenstoffgerüst gasdicht zu verschließen. Um den Kohlenstoffcharakter aufrecht zu erhalten, wurde die CDC-Schicht mit Graphitkleber verdichtet.

Der Graphitkleber wird mit Methanol im Verhältnis 1:1 angesetzt und auf die CDC-Schicht aufgebracht. Nach der Trocknung wird der Graphitkleber zum Verkoken der organischen Bestandteile bei 1000 °C für 1 h vorbehandelt und in der Folge mit Chlorgas beaufschlagt, um die Verdichtung der Oberflächen zu untersuchen. Die Schichtdicken vor und nach der Behandlung mit Graphitkleber sind in Abbildung 74 vermessen.

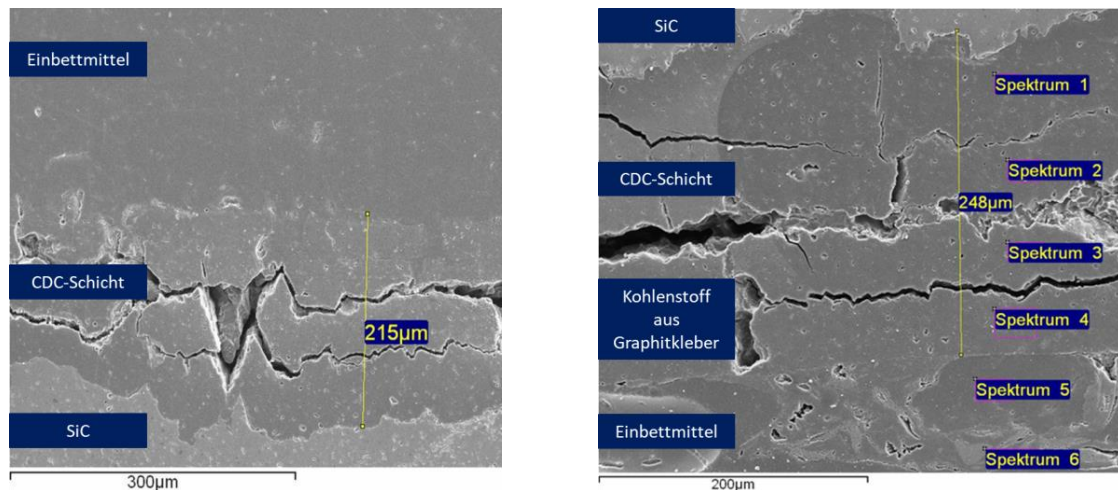


Abbildung 74 Schichtdicke CDC nach 24 h auf SiC C ohne (links) und mit Graphitkleber (rechts).

Die Behandlung mit Graphitkleber führt zu einem Aufwachsen der Kohlenstoffschicht um ca. 30 µm, wobei eine Unterscheidung zwischen CDC- und Graphit-Schicht aufgrund der Messung von Kohlenstoff gegen Kohlenstoff mittels EDX schwer fällt. Der Zuwachs der Schichtdicke zeigt, dass eine reine Infiltration der CDC-Schicht mit Graphitkleber misslungen ist und sich weiter Kohlenstoffschichten gebildet haben. Nach der Beaufschlagung der Proben mit Cl₂ werden die Schichtdicken der Proben erneut untersucht (s. Abbildung 75).

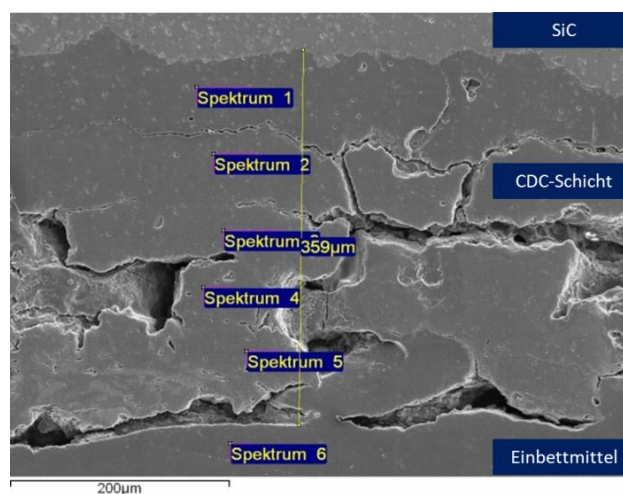


Abbildung 75 Schichtdicke CDC auf SiC C und Graphitkleber nach 6 h unter Cl₂-Atmosphäre.

Abbildung 75 verdeutlicht, dass ein weiteres Anwachsen der Kohlenstoffschicht um fast 100 μm beobachtet werden kann. Eine Verdichtung und somit eine Diffusionsbarriere durch das Aufbringen des Graphitklebers findet an den untersuchten Proben nicht statt. Die Verwendung des Graphitklebers muss somit negativ bewertet werden und ist für den weiteren Projektverlauf nicht zielführend.

7.3.3.2 Abscheidung Aktivkomponente

Die Abscheidung von katalytischen Aktivkomponenten wurde zum einen für die katalytische Pyrolyse von teilfluorierten Reststoffen und zum anderen zur Minderung der Korrosion durch die auftretende HF überprüft. Die Oberfläche der Proben mit der abscheidenden Aktivkomponente KF sowie die Verteilung von KF auf der Probe ist in Abbildung 76 dargestellt.

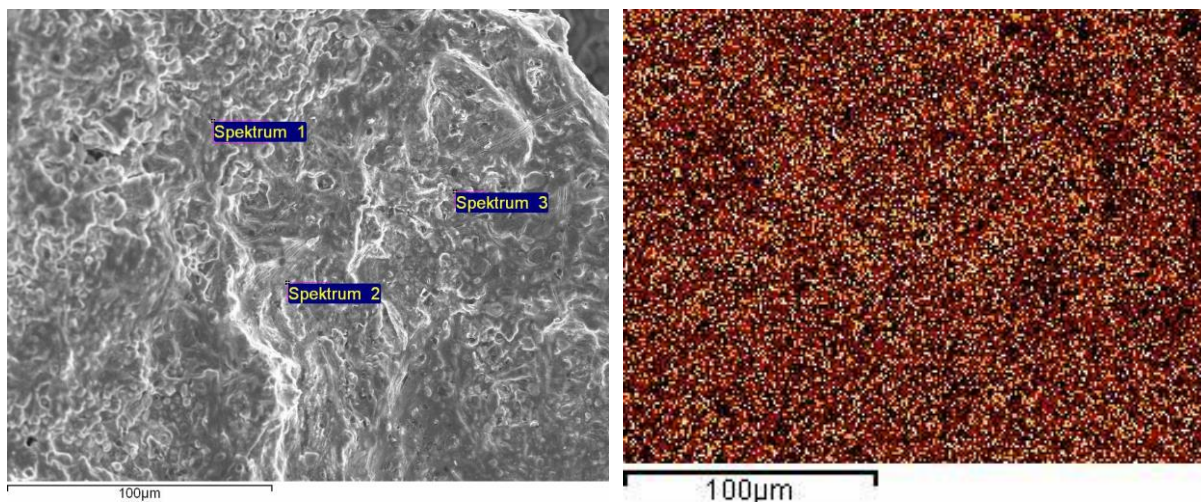


Abbildung 76 Oberfläche der Probe (REM, links) und Verteilung von Kalium (EDX, rechts) nach Beschichtung mit KF.

Die Ergebnisse aus Abbildung 76 zeigen, dass die CDC-Schicht grundsätzlich als Trägermaterial geeignet ist und eine gleichmäßige Verteilung von katalytisch aktiven Komponenten auf dem Kohlenstoffträger möglich ist.

Zur Überprüfung der Diffusionslimitierung wurden neben Korrosionsuntersuchungen auch BET-Messungen durchgeführt. Die gemessenen Porenvolumen sind in Abbildung 77 aufgetragen. Es zeigt sich, dass auf der reinen CDC-Schicht Poren bis 10 nm detektierbar sind. Durch die Abscheidung von KF auf die CDC-Schicht verschiebt sich die Porengrößenverteilung zu kleineren Poren. Die größten auftretenden Poren sind allerdings im Bereich von 5 nm, so dass die Diffusion von HF an das Grundmaterial SiC weiter möglich ist und eine Hemmung der Diffusion nicht auftritt.

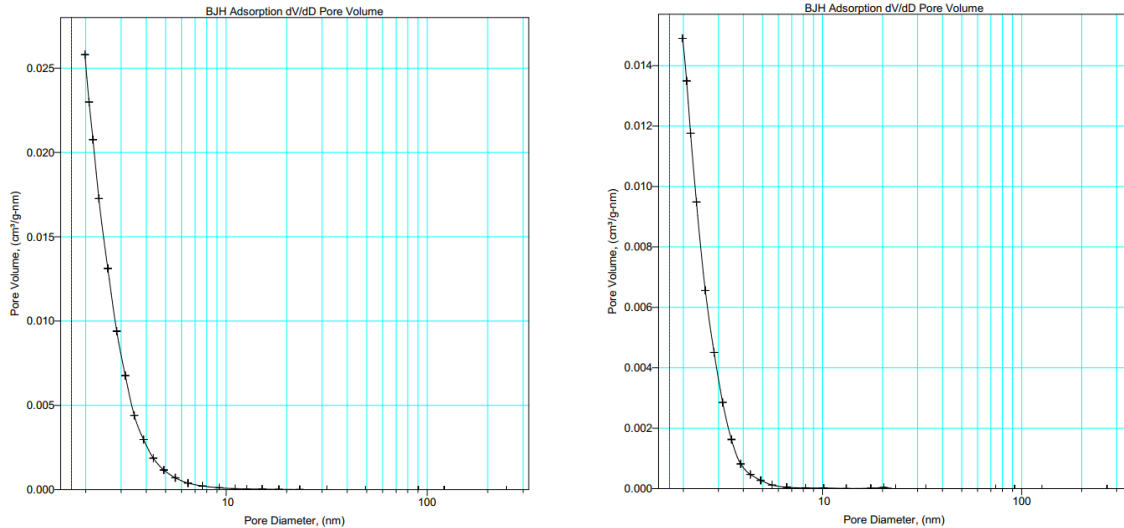


Abbildung 77 Porengröße aus BET-Messung SiC C mit CDC-Schicht (24 h) und mit Aktivkomponente (KF).

7.3.4 Korrosionsuntersuchungen nach 180 Betriebsstunden (AP3, AP4)

Die Korrosionsuntersuchungen am SiC-Mikroreaktor wurden nach Abschluss aller thermischen Pyrolyseversuche mit den Gasen CHF_3 , C_2HF_5 und $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_4$ (ca. 180 Betriebsstunden) bei Temperaturen von 750 – 900 °C durchgeführt. Zur Durchführung der Messungen wird der SiC-Mikroreaktor auf einer Diamantsäge geteilt, so dass die Kanäle der Reaktionszone für eine Vermessung zugänglich sind. In Abbildung 78 sind die Wände des Reaktionskanals im Querschnitte abgebildet. Die gemessenen Kohlenstoffschichten fallen im Mittel mit 25 μm im Gegensatz zur Cl_2 -Ätzung geringer aus.

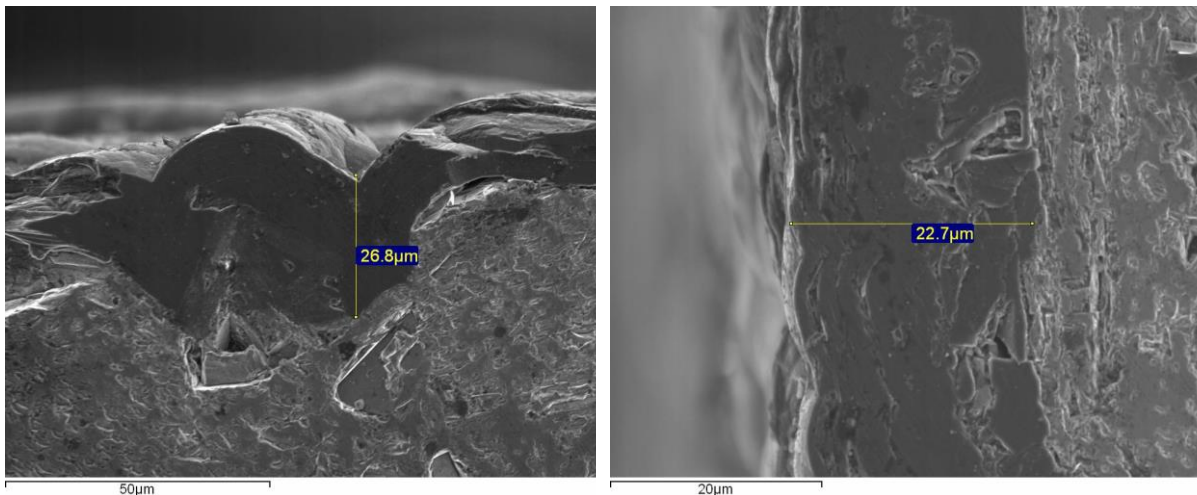


Abbildung 78 Querschnitt des Reaktionskanals aus SiC C mit Kohlenstoffschicht nach 180 Betriebsstunden.

Der Reaktionskanal nach 180 h ist in Abbildung 79 in der Aufsicht dargestellt. Es zeigt sich, dass es auf der kompletten Breite des Reaktionskanals zur Bildung einer Kohlenstoffschicht

gekommen ist. Analog zu den Chlorierungsversuchen sind die gebildeten Schichten ungleichmäßig und entlang der SiC-Partikel ausgerichtet.

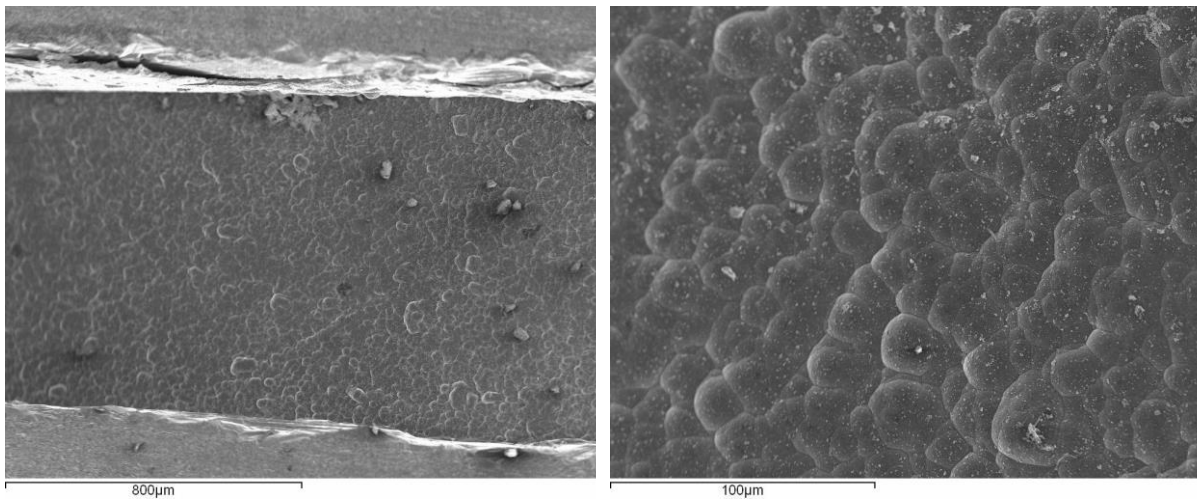


Abbildung 79 Aufsicht des Reaktionskanals mit Kohlenstoffschicht nach 180 h.

An den eingesetzten Graphitdichtungen konnten keine Korrosionsmerkmale festgestellt werden, so dass diese unter den Reaktionsbedingungen als inert angesehen werden können. Eine Beurteilung der Standzeit des Mikroreaktors erfolgt auf Basis der ermittelten Dicken der Korrosions- bzw. Kohlenstoffschicht nach 180 h. Die Korrosionsrate des eingesetzten Werkstoffes SiC errechnet sich mit 25 µm Korrosionsschicht pro 180 Betriebsstunden unter den Prozessbedingungen zu 0,14 µm/h. Unter der Annahme einer Betriebszeit von mindestens 8000 h/a ergibt sich eine Korrosionsrate der Reaktorwand von 1,0 – 1,1 mm/a. Die Betriebssicherheit des Mikroreaktors ist somit bei einer Wandstärke von 10 mm über mehrere Jahre bis zu einer Wandstärke von 5 mm mindestens gewährleistet.

Eine Querschnittsvergrößerung durch Korrosion und ein daraus resultierendes verändertes Verweilzeitspektrum sind in erster Näherung nicht zu befürchten, da einzig eine poröse Schicht auf der Reaktorwand aufgebaut wird und keine wesentliche Querschnittsvergrößerung des Reaktionskanals stattfindet. Allerdings sind qualitative Aussagen durch eine abweichende Kanalgeometrie und eine poröse Reaktorwand aufgrund der jetzigen Datenlage nicht abschließend möglich und erfordern weitere Untersuchungen unter den Reaktionsbedingungen.

Die Beurteilung der Standzeit des SiC-Reaktorwerkstoffes fällt durch die niedrigen Korrosionsraten positiv aus. Durch Instandhaltungsintervalle [38] an chemischen Industrieanlagen, welche nach ca. zwei Jahren eine generelle Revision vorsehen, können etwaig auftretende Korrosionsschäden ausreichend früh detektiert und ausgetauscht werden. Das entwickelte Mikroreaktor-konzept mit dem Werkstoff SiC C ist von der Werkstoffseite für den industriellen Einsatz geeignet.

8 Life Cycle Assessment (LCA) (AP4)

Umweltschutz und Ressourceneffizienz gewinnen in Politik und Wirtschaft aufgrund rechtlicher Rahmenbedingungen, schlechter Rohstoffzugänglichkeit oder Rohstoffknappheit dauerhaft an Bedeutung. Die proklamierte Energiewende hat zusätzlich weitreichende Auswirkungen auf den verfügbaren Energiemix eines Prozesses. Daraus resultieren ökonomische und ökologische Gründe, z. B. durch das Pariser Klimaabkommen, neue Prozesse zunehmend effizient zu gestalten. Die energetische Bewertung eines Prozesses bzw. von Produktionsverfahren gewinnt hierdurch stark an Bedeutung. Eine Möglichkeit, Prozesse hinsichtlich der benötigten Energien sowie ihrer Belastungspotenziale bei der Herstellung, der Nutzung bis hin zur Entsorgung zu bewerten, stellt das Life Cycle Assessment (LCA) dar. Dieses ermöglicht den direkten Vergleich alternativer Prozessrouten und identifiziert energetische Einsparpotenziale bei bestehenden Prozessen.

Aus diesem Grund soll eine vergleichende LCA zwischen der reinen Verbrennung teilfluorierter Reststoffe (CHF_3), welche der aktuelle Stand der Technik ist, und der in dieser Arbeit entwickelten chlorfreien CHF_3 -Pyrolyse durchgeführt werden. Anschließend wird in einem weiteren Bewertungsschritt das entwickelte Pyrolyseverfahren mit der technischen Route zur Herstellung von Tetrafluorethylen, der konventionellen R22-Route, verglichen.

Zum Vergleich der Verfahren werden zunächst die einzelnen Prozessschritte der untersuchten Synthesen analysiert und die Systemgrenzen zur Bilanzierung festgelegt. Anschließend erfolgt die Berechnung der Massen- bzw. Stoffmengenströme sowie die thermischen und elektrischen Prozessenergien auf Basis der im Projektzeitraum ermittelten thermodynamischen und reaktionstechnischen Kenngrößen. Zur besseren Vergleichbarkeit mit einem industriellen Prozess (R22-Pyrolyse) wird ein Scale-Up des im Labormaßstab entwickelten Prozesses durchgeführt.

Als Bewertungskriterium der LCA werden der Cumulative Energy Demand (CED) sowie der ReCiPe in ausgewählten Wirkungskategorien, bspw. den Klimawandel, herangezogen.

8.1 Methoden

Das vergleichende LCA erfolgt nach der in ISO 14040 und 14044 definierten Methode für Life Cycle Assessments [39]. Alle LCAs sind dabei Produkte von Annahmen und verfügbaren Datensätzen, so dass eine Ungenauigkeit der erzielten Ergebnisse immer beachtet werden muss.

Als Programm zur Bewertung der ökologischen Einflüsse der beiden Prozesse wurde die Software SimaPro mit der Version 8.3.0 verwendet. SimaPro greift für die Berechnungen auf die Datenbank Ecoinvent 3.3 zurück. Die Datenbanken von Ecoinvent enthalten Informationen zu über 4000 Eingabeparametern und Produkten, die von den Primärressourcen bis zu den Endprodukten reichen [40]. Der Vorteil von Ecoinvent zu anderen Datenbanken ist, dass die hinterlegten Prozesse „Unit“ basiert sind und die Daten transparent und vergleichbar vorliegen. Ein weiterer Vorteil aus der Kombination SimaPro und Ecoinvent ist die Möglichkeit,

Datensätze zu bearbeiten bzw. neu anzulegen. Neue Prozessstufen können somit in bereits existierende Prozesse eingebracht werden oder wie im Fall des vorliegenden Projekts als Gesamtprozess neu aufgebaut werden, da diese in der Datenbank nicht hinterlegt sind.

Für die durchgeführte LCA werden sowohl die Teilschritte der Verbrennung von CHF_3 als auch die Pyrolyseschritte neu aufgebaut. Als Bewertungskriterium der LCA werden anschließend der Cumulative Energy Demand (CED) sowie der ReCiPe ausgewählter Wirkungskategorien herangezogen.

8.1.1 „Cumulative energy demand“ (CED)

Die Ermittlung des Einsparpotentials an Energie durch den neuentwickelten Prozess erfolgt durch die Berechnung des Cumulative Energy Demand (CED). Das Programm SimaPro ermöglicht die Ermittlung des CED nach der Version V1.09.

Der „Cumulative Energy Demand“ (CED) wird verwendet, um den gesamten Energiebedarf eines Produkts oder Prozesses zu ermitteln, beginnend mit den notwendigen Betriebsmitteln über den Energiebedarf und der Abfallbeseitigung. Die Beurteilung des CEDs eines Prozesses ermöglicht Potentiale zur Energieeinsparung zu identifizieren, wenn die aufgewendeten Energien der einzelnen Prozessschritte dem Gesamtprozess eindeutig zugeordnet werden können [41]. Durch die Ermittlung des CED kann eine Abschätzung über den gesamten Produktlebenszyklus durchgeführt werden, da die größten Umwelteinflüsse auf die Energiegewinnung für den jeweiligen Prozess zurückzuführen sind. Anhand des bestimmten CED kann eine grobe Einschätzung der ökologischen Auswirkungen gegeben werden [42]. Für die Bewertung des neu entwickelten Pyrolyseprozesses stellt der CED eines der wichtigsten Kriterien dar, da sowohl das Standardverfahren als auch der neue Prozess große Mengen elektrischer und thermischer Energie für die Herstellung von Fluormonomeren benötigen und somit einen großen Einfluss auf die Umweltbilanz nimmt.

8.1.2 ReCiPe (RIVM, CML, PRé Consultants)

Die Ermittlung der ReCiPe-Daten für die vorliegende Arbeit wird über die Berechnung unterschiedlicher Wirkungskategorien, „midpoint indicators“, durchgeführt. Diese ermöglichen eine genaue Betrachtung von einzelnen Umweltproblemen, z. B. den Klimawandel oder Versäuerung. Für die Bestimmung der Daten wird ein hierarchisches Modell gewählt, welches sich über den Zeithorizont, bspw. GWP100 (Global Warming Potential über 100 Jahre), definiert.

Die Umweltauswirkungen werden nach der aktuellsten Methode ReCiPe Midpoint (H) v1.12 / European ReCiPe (H) ermittelt.

Die ReCiPe-Daten umfassen insgesamt 18 Wirkungskategorien und sind auf den aktuellen Anwendungsfall abgestimmt. Die Wirkungskategorien sind in Tabelle 5 aufgeführt.

Tabelle 5: Wirkungskategorien ReCiPe.

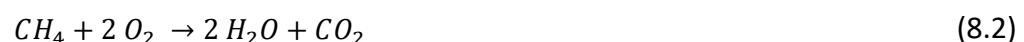
Wirkungskategorie	Einheit
Climate change	kg CO ₂ eq
Ozone depletion	kg CFC-11 eq
Terrestrial acidification	kg SO ₂ eq
Freshwater eutrophication	kg P eq
Marine eutrophication	kg N eq
Human toxicity	kg 1,4-DB eq
Photochemical oxidant formation	kg NMVOC
Particulate matter formation	kg PM10 eq
Terrestrial ecotoxicity	kg 1,4-DB eq
Freshwater ecotoxicity	kg 1,4-DB eq
Marine ecotoxicity	kg 1,4-DB eq
Ionising radiation	kBq U235 eq
Agricultural land occupation	m ² a
Urban land occupation	m ² a
Natural land transformation	m ²
Water depletion	m ³
Metal depletion	kg Fe eq
Fossil depletion	kg oil eq

Im vorliegenden LCA erfolgt abschließend eine Normierung der Ergebnisse, um die unterschiedlichen Wirkungskategorien in einen zusammenhängenden Kontext zu setzen und die wichtigsten Einflusskategorien unter den ReCiPe Midpoints zu identifizieren.

8.2 Beschreibung der Prozessschritte

8.2.1 Verbrennung CHF₃

CHF₃ fällt als Nebenprodukt im Prozess der ECF an. Aufgrund seines hohen Potentials zur Erderwärmung kann CHF₃ nicht an die Atmosphäre abgegeben, sondern muss verbrannt werden. Die Verbrennung der teilfluorierten Reststoffe erfolgt mit Erdgas. Der Prozessschritt der Verbrennung erfolgt nach Reaktion 8.1 und 8.2:



Die Neutralisation der anfallenden HF wird nach Gleichung 8.3 mit Kalkmilch durchgeführt:



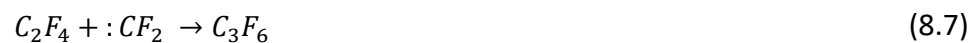
Das CaF₂, welches bei der Neutralisation anfällt, muss anschließend deponiert werden.

8.2.2 CHF₃-Pyrolyse

Methan wird in der ECF mit Fluorwasserstoff zu Perfluormethan umgesetzt:



Durch die geringe Selektivität der ECF fallen teilfluorierte Nebenprodukte (CHF₃) in erheblicher Menge an. Die Umsetzung des bisher nicht nutzbaren CHF₃ zu den Wertprodukten TFE und HFP durch Pyrolyse läuft formell nach 8.5 - 8.7 ab:



Die Neutralisation der anfallenden HF verläuft analog zu 8.3.

8.3 Inventaranalyse

8.3.1 Funktionseinheit

Die vorliegende Arbeit beschreibt den Vergleich zweier Prozesse. Der erste Prozess beschreibt das im Projektzeitraum neu entwickelte Verfahren zur Verwertung teilfluorierter Reststoffe. Der zweite Prozess umfasst die Verbrennung der analogen Menge. Die gewählte Funktionseinheit (functional unit (FU)) für diese vergleichende LCA ist 1 kg CHF₃ für die Verbrennung und den Pyrolyseprozess.

$$FU = 1 \text{ kg CHF}_3$$

Für die Bewertung gegenüber dem Standardprozess wird die Produktmenge an Fluormonomer (TFE u. HFP), welche aus 1 kg CHF₃ entsteht, mit der äquivalenten Menge aus dem Standardprozess verglichen.

8.3.2 Systemgrenzen / Bilanzraum

Zur sinnvollen Vereinfachung der Bilanz wird in beiden Verfahren, Verbrennung und Pyrolyse, die Prozesskette bis zu den Fluormonomeren TFE und HFP untersucht. Die aus den Fluormonomeren erzeugten Folgeprodukte verursachen die gleichen Energiekosten bei der Herstellung und Entsorgung und werden daher vernachlässigt.

Die Systemgrenze für die Ökobilanz wurde entsprechend Abbildung 80 für das neue Pyrolyseverfahren und die Verbrennung der Reststoffe festgelegt. Das neuentwickelte Verfahren umfasst die Anlieferung des CHF₃, die Pyrolyse sowie die Aufbereitung mittels Neutralisation und anschließender Destillation. Der Prozess der Verbrennung von CHF₃ beinhaltet die Schritte der Anlieferung des CHF₃ und der darauffolgenden Verbrennung und Neutralisation.

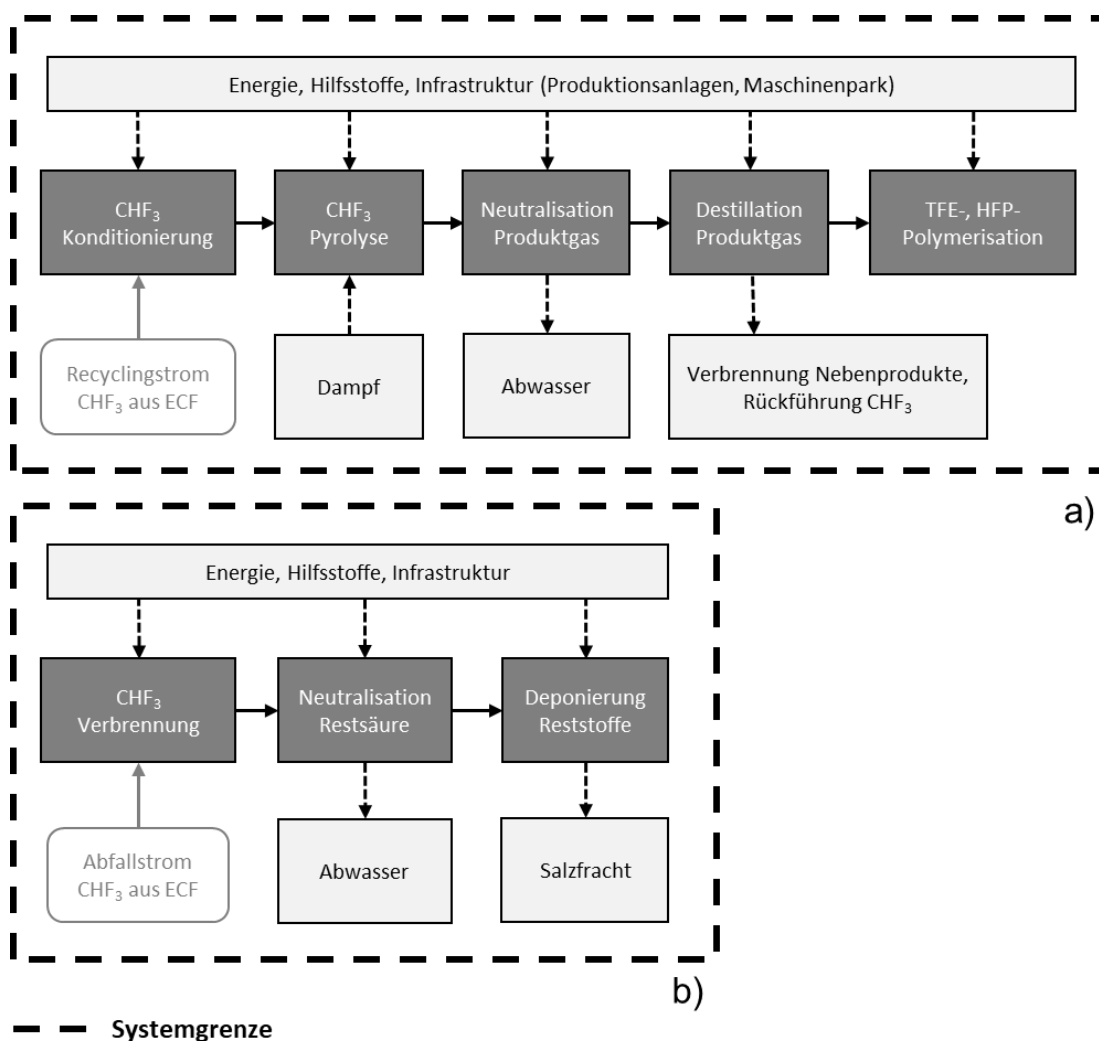


Abbildung 80 Systemgrenzen der bilanzierten Prozesse: a) neuentwickelter CHF_3 -Pyrolyseprozess b) Verbrennung von CHF_3 .

Neben den energetischen Aufwendungen für die stationären Prozessbedingungen können in einer LCA auch instationäre Faktoren wie z. B. die energetische Aufwendung für den Bau der einzelnen Anlagen mitbilanziert werden. Aufgrund des theoretischen Scale-Ups des neuentwickelten Pyrolyseverfahrens und einer ähnlichen Komplexität beim Standardprozess werden in der vorliegenden LCA die Infrastrukturprozesse für den Bau der Anlage ausgeschlossen.

8.3.3 Massen und Energieströme

Zur Bilanzierung der Verbrennung teilfluorierter Reststoffe wurden Daten der Dyneon GmbH verwendet. Die Daten zu Energiewerte und Massenströmen der Prozesseinheiten des CHF_3 -Pyrolyse wurden in der vorliegenden Arbeit generiert bzw. im Scale-Up des Prozesses abgeschätzt. Für die R22-Pyrolyse wird auf das in der ecoInvent-Datenbank hinterlegte Verfahren zur TFE-Erzeugung zurückgegriffen. Tabelle 6 zeigt die notwendigen Energien und Massenströme für den jeweiligen bilanzierten Prozessschritt.

Tabelle 6: Energiewerte und Massenströme der bilanzierten Teilprozesse bezogen auf 1 kg CHF₃.

	Reaktorheizung	Dampfüberhitzer	Erdgas	CHF ₃	CO ₂	Fluorwasserstoff	NaOH (18%)	NaF	Abwasser
	MJ/kg	MJ/kg	MJ/kg	kg/kg	kg/kg	kg/kg	kg/kg	kg/kg	kg/kg
CHF ₃ -Verbrennung	0	0	10,33	1	7,16	0,86	8,98	1,7	43,2
CHF ₃ -Pyrolyse	2,2	4,35	0	1	0	0,3	3,17	0,6	5,8

8.3.4 Annahmen und Vereinfachungen

Die Annahmen, welche bei der Durchführung der LCA getroffen wurden, sind im Folgenden aufgeführt:

1. Keine Allokationen bzgl. auftretender teilfluorierter Nebenprodukte, d. h. der errechnete CED berücksichtigt nicht die notwendigen Energien zur Erzeugung von bspw. CHF₃ in der ECF. Eine gezielte Herstellung von CHF₃ für die TFE-Synthese wird somit vernachlässigt.
2. Infrastrukturprozesse sind ausgeschlossen.
3. Die Funktionseinheit, 1 kg CHF₃, ist für die beiden untersuchten Prozesse, Verbrennung und CHF₃-Pyrolyse, gleich.
4. Das anfallende CHF₃ ist ein Nebenprodukt der ECF, welches aktuell verbrannt wird, und enthält daher keine umweltbelastenden Faktoren durch seine Produktion. Einzig der Transport per Schiene wird berücksichtigt.
5. Der neuentwickelte Prozess erzielt bis zu 50% Ausbeute an Wertprodukten TFE und HFP, wobei beide Wertprodukte am Ende gegen die Ausbeute an TFE aus der R22-Pyrolyse bilanziert werden.
6. TFE und HFP werden in einer CF₂-Bilanz als Wertprodukt zusammengefasst. Die Erzeugung des Wertprodukts HFP wird daher unterbewertet, da dessen Erzeugung einen weiteren Pyrolyseschritt überflüssig macht.
7. Die Energie für den neuen Pyrolyseprozess wird rein elektrisch eingebracht. Zusätzlich wird die erforderliche Energie mit einem Sicherheitsfaktor von 1,2 berechnet, so dass der Energiebedarf konservativ abgeschätzt wurde.

8.4 Ökobilanz

8.4.1 Verbrennung CHF₃

8.4.1.1 CED - Verbrennung CHF₃

Der ermittelte CED für die Verbrennung von 1 kg CHF₃ beträgt 28,3 MJ und ist in Abbildung 81 aufgeführt. Des Weiteren verdeutlicht Abbildung 81 die anteilige Zusammensetzung des CED-Werts nach den jeweiligen Prozessschritten.

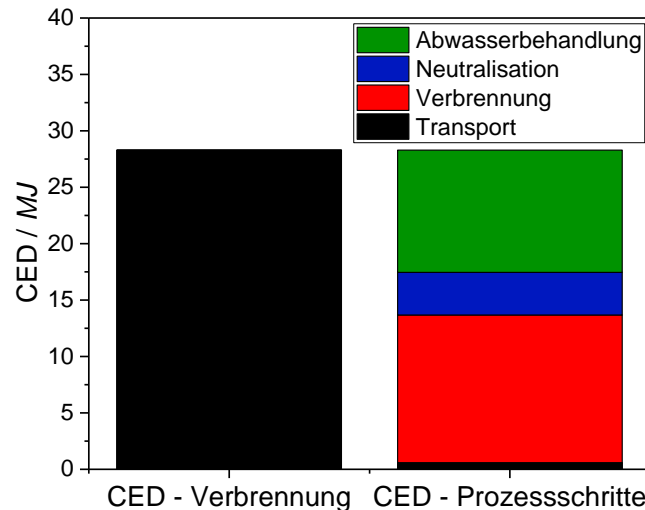


Abbildung 81 CED-Wert der CHF₃-Verbrennung mit anteiligen Kategorien.

Die größte Position im CED ist mit 13,1 MJ/kg_{CHF₃} der eigentliche Verbrennungsschritt. Zusätzlich entfällt mit 10,83 MJ/kg_{CHF₃} annähernd die gleiche Energie auf die abschließende Abwasserbehandlung, welche die energetischen Aufwendungen bzgl. der Deponierung beinhaltet. Der Prozessschritt der Neutralisation hingegen verbraucht vergleichsweise geringe Energiemengen mit 3,78 MJ/kg_{CHF₃} und der Transport mit 0,59 MJ//kg_{CHF₃} des CHF₃ ist insgesamt zu vernachlässigen.

8.4.1.2 ReCiPe - Verbrennung CHF₃

Die Umwelteinflüsse der Verbrennung von CHF₃ sind nach den normierten Wirkungskategorien in Abbildung 82 dargestellt. Die ermittelten Ergebnisse zeigen, dass die Verbrennung hauptsächlich Auswirkungen im Bereich des Klimawandels und des Landverbrauchs verursacht. Die Emissionen im Bereich des Klimawandels werden durch die Freisetzung CO₂ bei der Verbrennung hervorgerufen. Der Landschaftsverbrauch kann mit der Deponierung von NaF, welches bei der Neutralisation der bei der Verbrennung anfallenden HF, erklärt werden.

Der Prozessschritt, der hauptsächlich für die Emissionen im Bereich Klimawandel verantwortlich ist, ist analog zum CED-Wert der Pyrolyseschritt durch die Freisetzung von CO₂. Erhöhten Einfluss auf die untersuchten Wirkungskategorien besitzt die Neutralisation und

Abwasserbehandlung mit der anschließenden Deponie der Neutralisationsabfälle in den Wirkungskategorien Klimawandel, Landschaftsverbrauch und Bodenversäuerung.

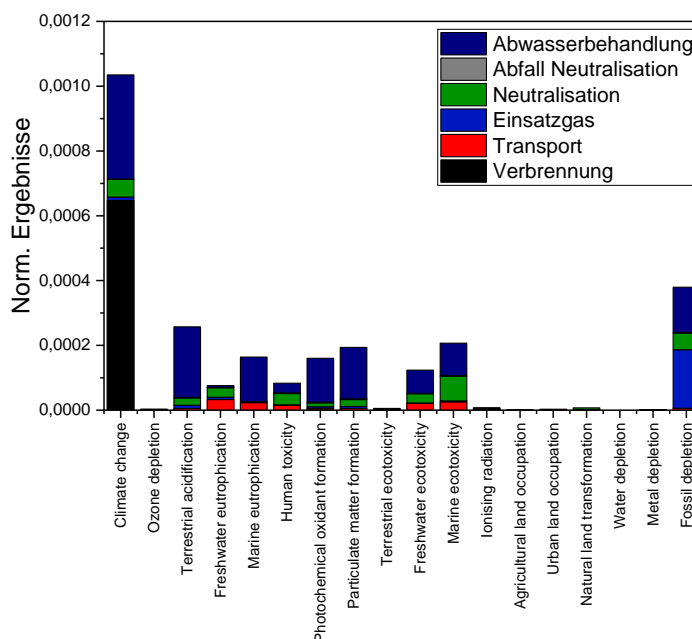


Abbildung 82 ReCiPe-Werte der einzelnen Wirkungskategorien der CHF_3 -Verbrennung.

8.4.2 Neuentwickelter Pyrolyse-Prozess

8.4.2.1 CED - Neuentwickelter Pyrolyse-Prozess

Das neuentwickelte Pyrolyseverfahren besitzt einen CED Wert von $52,4 \text{ MJ/kg}_{\text{CHF}_3}$. Der CED-Wert sowie die Aufteilung des CED-Werts nach den einzelnen Prozessschritten ist in Abbildung 83 aufgeführt. Abbildung 83 verdeutlicht, dass der Pyrolyseschritt mit $30,45 \text{ MJ/kg}_{\text{CHF}_3}$ zum Erreichen und Aufrechterhalten der vergleichsweise hohen Reaktionstemperatur am meisten Energie verbraucht. Der Prozessschritt der Neutralisation ist mit $17,52 \text{ MJ/kg}_{\text{CHF}_3}$ der zweitgrößte Posten. Die abschließende Produktgasdestillation besitzt mit $3,87 \text{ MJ/kg}_{\text{CHF}_3}$ einen eher geringen Einfluss auf die Gesamtbilanz. Der Transport zur Anlage ist mit $0,59 \text{ MJ/kg}_{\text{CHF}_3}$ auch beim neuen Prozess zu vernachlässigen.

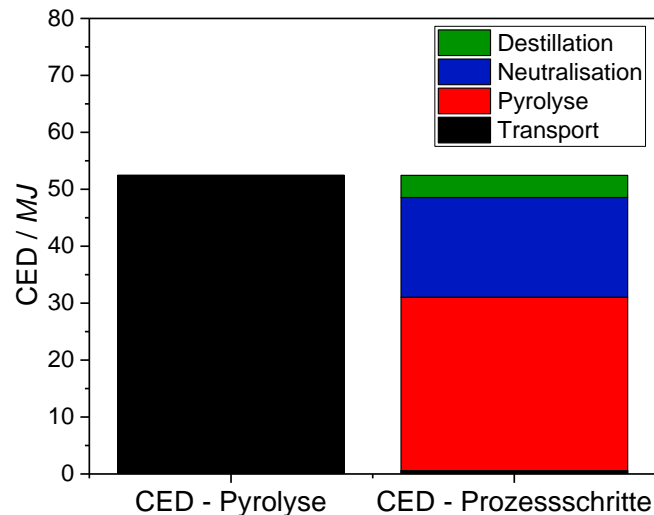


Abbildung 83 CED-Wert der CHF₃-Pyrolyse mit CED-Wert der einzelnen Prozessschritte.

8.4.2.2 ReCiPe - Neuentwickelter Pyrolyse-Prozess

In Abbildung 84 sind die Auswirkungen der einzelnen Prozessschritte nach Wirkungskategorien aufgeteilt. Die größten Auswirkungen treten in den Kategorien Klimawandel und in mehreren Wirkungskategorien des Wasserverbrauchs auf.

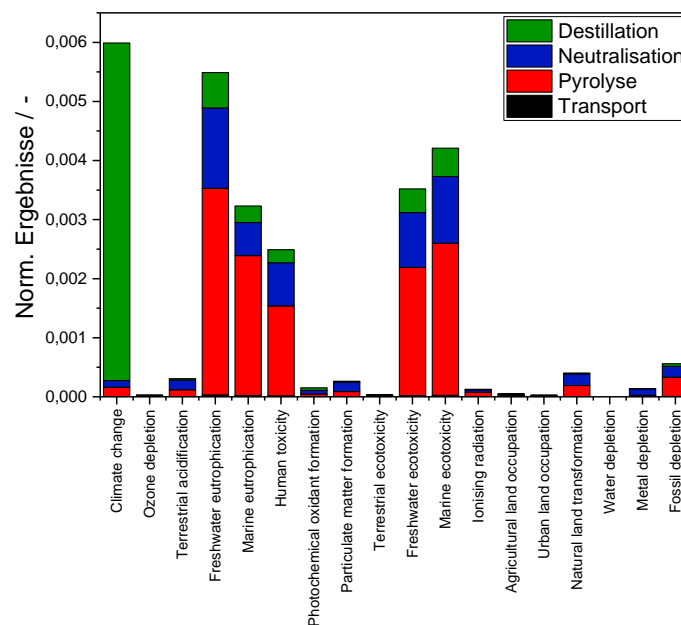


Abbildung 84 ReCiPe-Werte der einzelnen Wirkungskategorien der CHF₃-Pyrolyse.

Die Emissionen im Bereich Klimawandel können auf den Schlupf von CHF₃ und anderen fluorierten Komponenten aufgrund des mitgeführten Stickstoffs am Ende der Destillationskolonne zurückgeführt werden. Aufgrund des hohen GWP von CHF₃ fallen die Emissionen im Bereich des Klimawandels besonders hoch aus. Der Einsatz von Wasser als Trägergas des Prozesses und die dabei auftretende Verunreinigung mit HF ruft die negativen Beiträge in den Wirkungskategorien des Wasserverbrauches hervor.

8.4.3 Vergleich neuentwickelter Prozess mit kommerzieller R22-Pyrolyse

Das Energieeinsparpotential des neuentwickelten Prozesses wird beim Vergleich mit dem Standardverfahren über die R22-Route ersichtlich. Der ermittelte Energiebedarf zur Erzeugung der gleichen Menge Fluormonomere ist in Abbildung 85 aufgeführt.

Aus Abbildung 85 wird ersichtlich, dass durch eine Erhöhung des Energieaufwands von 46% gegenüber der Verbrennung die Gewinnung von Fluormonomeren aus einem bisher ungenutzten Reststoff (CHF_3) möglich ist, welcher ansonsten nur Kosten für die Entsorgung verursacht. Die möglichen Kosteneinsparungen werden ersichtlich, wenn der Energieaufwand für die Erzeugung der Fluormonomere betrachtet wird. Aufgrund der Einsparung der vorgeschalteten Chlormittlerchemie ist es mit einem einzigen Pyrolyseschritt möglich, 53% der Energie einzusparen. Unter Berücksichtigung der Differenz an Energie, die für die Verbrennung des Abfallprodukts immer aufgewendet werden muss, benötigt die CHF_3 -Pyrolyse nur 24,1 MJ und somit ca. 78% weniger Energie als der Standardprozess. Durch die konservative Abschätzung des Energieaufwandes ist ein höheres Einsparpotenzial durch eine detaillierte Abschätzung aller Energie möglich.

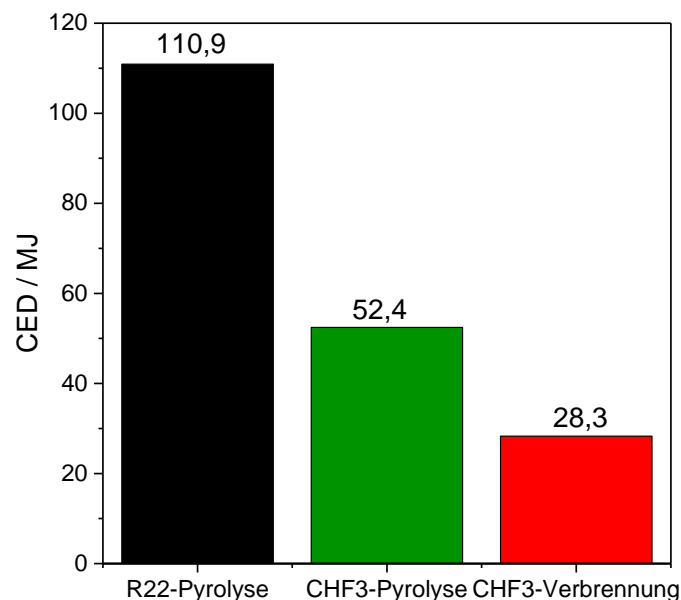


Abbildung 85 Vergleich des CED für die R22-Pyrolyse, die neuentwickelte CHF_3 -Pyrolyse und der CHF_3 -Verbrennung.

Die verwendete Gesamtenergie setzt sich aus einem für Deutschland üblichen Energiemix zusammen und ist für den jeweiligen Prozess in Tabelle 7 aufgeführt.

Die Verbrennung von CHF_3 verbraucht aufgrund des hohen Verbrauchs an Erdgas beim Verbrennungsprozess 99% ($28,02 \text{ MJ/kg}_{\text{CHF}_3}$) nicht regenerativen Energien. Der neuentwickelte Pyrolyseprozess wird zu 93% ($48,73 \text{ MJ/kg}_{\text{CHF}_3}$) mit nicht regenerativen Energiequellen gedeckt. Lediglich 7% ($3,67 \text{ MJ/kg}_{\text{CHF}_3}$) der Primärenergie stammt aus regenerativen Quellen. Der Grund dafür liegt am energieintensiven Pyrolyseschritt. Im

Vergleich zu den beiden anderen Verfahren ist der Anteil regenerativer Energie beim neuen Verfahren allerdings am höchsten.

Tabelle 7: Prozentualer Anteil des eingesetzten Energiemixes.

	R22-Pyrolyse	CHF ₃ -Pyrolyse	CHF ₃ -Verbrennung
Non renewable, fossil	84%	75%	96%
Non-renewable, nuclear	11%	18%	3%
Non-renewable, biomass	0%	0%	0%
Renewable, biomass	1%	3%	0%
Renewable, wind, solar, geoth.	1%	2%	0%
Renewable, water	3%	2%	1%

Abbildung 86 stellt die Umwelteinflüsse der untersuchten Verfahren nach den normierten Wirkungskategorien dar. Es zeigt sich, dass das Standardverfahren über die R22-Route gegenüber den neuentwickelten Verfahren und der Verbrennung den größten Umwelteinfluss in fast allen Wirkungskategorien besitzt. Das neuentwickelte Verfahren weist einzig im Frischwasserverbrauch einen negativeren Wert gegenüber dem Standardverfahren auf. Dies ist zum einen auf die unterschiedliche Zusammensetzung des Primärenergieverbrauchs und zum anderen mit der großen Menge an Wasserdampf, die als Trägergas für den Prozess benötigt wird und im Anschluss aufgrund der HF-Verunreinigung mit NaOH neutralisiert werden muss, zurückzuführen.

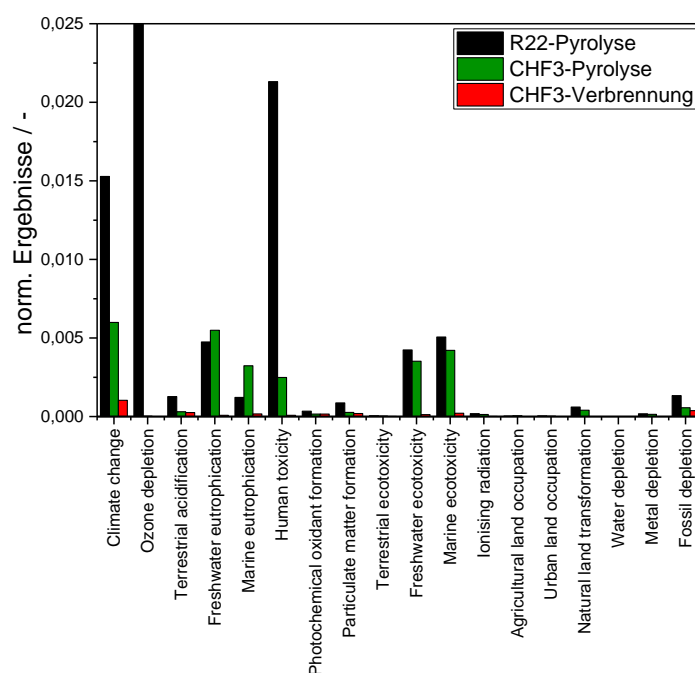


Abbildung 86 Vergleich der normierten ReCiPe-Wirkungskategorien für die R22-Pyrolyse, die neuentwickelte CHF₃-Pyrolyse und der CHF₃-Verbrennung.

Die größten Auswirkungen treten in den Kategorien Klimawandel, Ozonabbau, Bodenversäuerung und des Wasserverbrauchs auf und sind gesondert in Abbildung 87 aufgetragen.

Bei der Kategorie Klimawandel werden beim neuen Verfahren ca. 50% Emissionen gegenüber der R22-Route eingespart. Aufgrund des hohen GWP von CHF3 fallen bei der Nutzung von CHF3 als Einsatzstoff im neuen Verfahren die Reduzierungen im Bereich des Ozonabbaus besonders hoch aus. Im Bereich der Bodenversäuerung kann eine Reduzierung um den Faktor 3 ermittelt werden. Einzig beim Frischwasserverbrauch ist der neuentwickelte Prozess etwas schlechter, was mit der Verunreinigung des Trärgases (Wasserdampf) zu erklären ist.

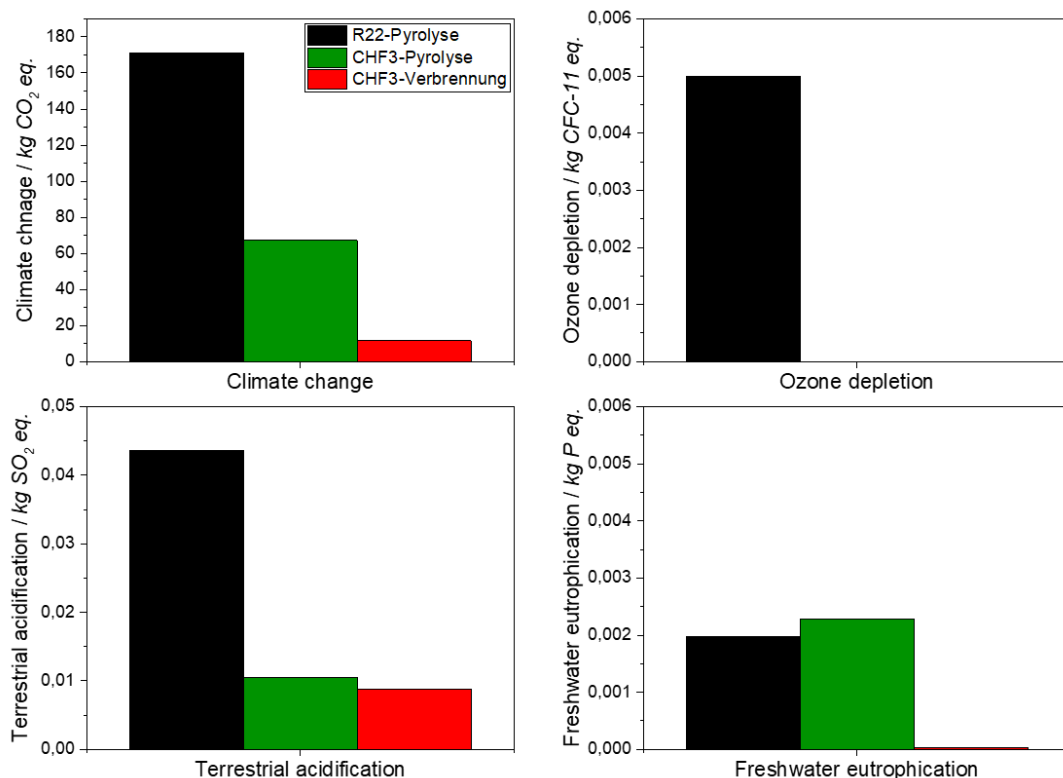


Abbildung 87 Vergleich verschiedener Wirkungskategorien für die R22-Pyrolyse, die neuentwickelten CHF₃-Pyrolyse und der CHF₃-Verbrennung.

8.5 Scale up

Ein Scale-Up des Pyrolyseprozesses muss differenziert betrachtet werden. Zum einen kann der Prozess durch ein einfaches „Numbering Up“ an Mikroreaktoren auf die anfallende Menge der teilfluorierten Gase angepasst werden und sowohl die Schwierigkeiten einer Maßstabsvergrößerung als auch der erstmalige Testbetrieb im Technikumsmaßstab entfallen. In diesem Fall können die im Projekt ermittelten Parameter direkt in einen Produktionsmaßstab übertragen werden. Aufgrund des hohen material- und regeltechnischen Aufwands ist dieses Szenario sehr teuer und anspruchsvoll. Zusätzlich muss die Verschaltung der Mikroreaktoren hinsichtlich der Produktgasaufbereitung geklärt werden, da entweder alle

Produktgasströme über ein Quench-System geleitet werden oder jeder Mikroreaktor mit einer eigenen Quenche ausgestattet werden muss.

Für eine Maßstabsvergrößerung der CHF_3 -Pyrolyse lohnt sich ein Blick auf die lange Betriebserfahrung der Projektpartner im Bereich der R22-Route. Die TFE-Synthese über die R22-Route wird seit den 1950er Jahren in Rohrreaktoren durchgeführt und läuft sehr stabil und störungsfrei. Für ein Scale-Up des neuen Prozesses müsste diese Art Rohrreaktoren nur auf das höhere Temperaturniveau angepasst und in den Produktionsprozess mit eingebunden werden. Die Etablierung des neuen Prozesses zur Verwertung teilfluorierter Reststoffe sollte durch ein Scale-Up auf Basis der R22-Route deutlich leichter möglich sein, da dieser Prozess seit Jahrzehnten hinsichtlich Betriebserfahrung, Sicherheit und Stabilität bekannt ist und keine großen wirtschaftlichen Unsicherheiten bereithält.

8.6 Bewertung

Das durchgeführte Life Cycle Assessment zeigt, dass anhand des neuentwickelten Pyrolyseverfahrens mit einer Verdopplung des Energieaufwands gegenüber der Verbrennung aus CHF_3 die Fluoromomere TFE und HFP gewonnen werden können. Dem gegenüber steht die Verbrennung der Reststoffe, an deren Ende ein hoher Energieverbrauch und kein Wertprodukt stehen.

Das größere Einsparpotential des entwickelten Pyrolyseprozesses wird beim Vergleich mit dem Standardverfahren über die R22-Route deutlich. Ausgehend vom Reststoff CHF_3 ist über 50% weniger Energie zur Erzeugung der gleichen Menge Fluoromonomer notwendig, was aus der Bilanzierung der wesentlichen Prozessschritte der beiden Verfahren deutlich wird. Der Energiebedarf für den Pyrolyseschritt ist aufgrund des höheren Temperaturniveaus der CHF_3 -Pyrolyse im Vergleich zur R22 höher. Allerdings entfallen für die Erzeugung von Fluoromomeren die Prozessschritte der Chlorierungsroute mit ihrem hohen Energiebedarf und auch der benötigten Energien, die für die Erzeugung der notwendigen Edukte (bspw. Chlorgas, HF, R22) benötigt wird.

Für eine komplett chlorfreie Synthese der Monomere TFE und HFP ist neben der Verwertung der anfallenden Reststoffe eine gezielte Erzeugung von CHF_3 über die ECF notwendig. Eine Abschätzung der in der ECF benötigten Energien basiert aus den im vorherigen Projekt generierten Daten [43]. Für eine erste Abschätzung wurden die in der ECF erzeugten Nebenprodukte, sowohl weitere Wert- als auch Abfallprodukte, aufgrund ungenauer Produktverteilungen nicht in die Berechnung mit einbezogen. Die ermittelten Energien aus ECF und CHF_3 -Pyrolyse sind in Abbildung 88 gegenüber der R22-Pyrolyse aufgetragen.

Bei einer gezielten Synthese von CHF_3 über die ECF verringert sich das Einsparpotential gegenüber dem Standardprozess (s. Abbildung 88), da durch die ECF weitere $47,6 \text{ MJ/kg}_{\text{CHF}_3}$ benötigt werden. Allerdings verbraucht die Kombination aus ECF und Pyrolyse ca. 10% weniger Energie und benötigt keine Chlormittlerchemie.

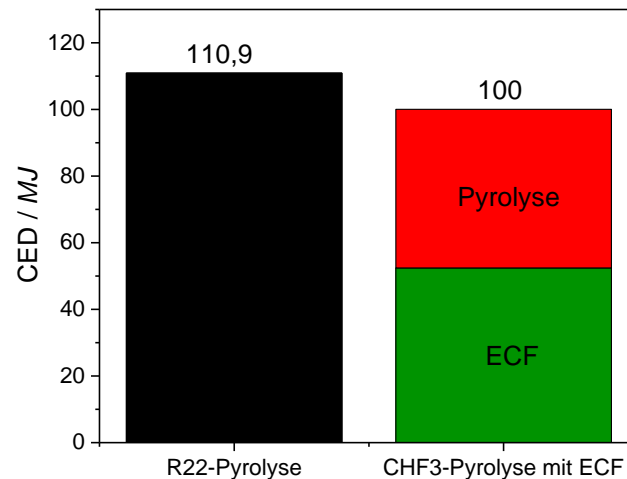


Abbildung 88 Vergleich des CED für die R22-Pyrolyse und die CHF₃-Pyrolyse unter Berücksichtigung der gezielten Erzeugung von CHF₃ über die ECF.

Der Vorteil des neuen Verfahrens wird durch die Reduktion der fünf Prozessschritte aus der R22-Route auf lediglich einen bei einer Reststoffverwertung oder maximal zwei Prozessschritte bei einer gezielten Erzeugung über die ECF mit anschließender CHF₃-Pyrolyse auch ohne energetische Berechnung sofort ersichtlich.

Die Vorteile der CHF₃-Pyrolyse werden neben dem reinen Energieaufwand auch bei der Berücksichtigung der Umwelteinflüsse deutlich. In fast allen untersuchten Wirkungskategorien erzielt die CHF₃-Pyrolyse deutlich bessere Ergebnisse. Das mögliche Einsparpotenzial in der Kategorie Klimawandel ist dabei mit dem Faktor 2-3 besonders hoch. Zusätzlich können durch das entwickelte Verfahren weitere unerwünschte Nebenprodukte, z. B. mit Fluorwasserstoff verunreinigte Salzsäure, vermieden werden, wodurch die Umweltbilanz weiter verbessert wird.

Das Scale-Up des Prozesses hin zum Produktionsmaßstab und somit zu einer stofflichen Verwertung der teilfluorierten Restströme stellt durch die Nähe der Reaktion zum Standardverfahren über die R22-Pyrolyse kein Risiko dar und ermöglicht ein großes Einsparpotential durch eine vollständige Substitution der Chlormittlerchemie bei Herstellung des CHF₃ über die ECF.

9 Konzept zur Übertragung auf andere Reaktionen (AP5)

Die chlorfreie Erzeugung von TFE, HFP und VDF aus verschiedenen Nebenprodukten bzw. Stoffströmen der ECF sollte für eine ressourcen- und umweltfreundliche Herstellung der benötigten Fluormonomere überprüft werden. Geeignete Stoffgruppen sind per- oder teilfluorierte leicht verdampfbare Kohlenwasserstoffe, welche in größeren Mengen bei der elektrochemischen Fluorierung als Nebenprodukte gebildet werden. Diese Fluororganik wurde chlorfrei erzeugt und bietet daher große Vorteile. Die Nutzung dieser als TFE-Rohstoffquelle soll im Folgenden anhand zweier Beispiele erläutert werden.

9.1 Perfluorierte Ether (PFE)

Ein weiteres Produkt der elektrochemischen Fluorierung stellt das perfluorierte Furan mit der Summenformel C_4F_8O dar (s. Abbildung 89).

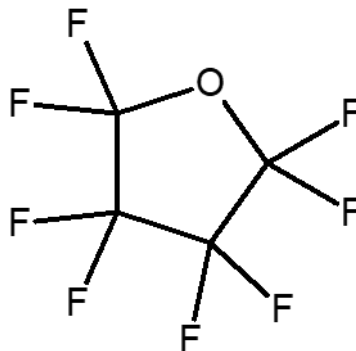
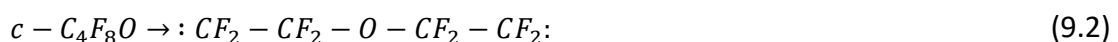
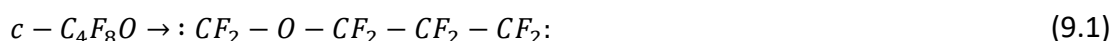


Abbildung 89 Perfluoriertes Furan (C_4F_8O).

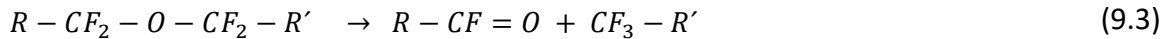
Wenige experimentelle Informationen bzgl. perfluorierter zyklischer Ether (PFE) und deren thermischer Zersetzung sind veröffentlicht.

Deutlich höheres Interesse besteht in der Reaktivität der perfluorierten Komponenten im Zusammenspiel mit Bauteilen (bspw. aus Metall oder Keramik), welche in der Elektronikindustrie insbesondere unter Reibung eingesetzt werden. Dies ist mit dem Einsatz der PFEs als Schmiermittel in der Festkörperelektronik und in der Raumfahrt begründet. Auftretende Reaktionsprodukte unter Reibung sind COF_2 , CF_4 und andere leichte PFC [44].

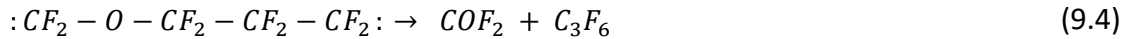
Eine thermische Zersetzung der Furane verläuft theoretisch über das Aufbrechen der C-C Bindung (s. Reaktion 9.1 oder 9.2). Das Biradikal kann entweder erneut polymerisieren, zu kleineren Fragmenten zerfallen oder F-Atome von anderen Molekülen aufnehmen, um neue Produkte auszubilden.



Für PFEs existiert ein dritter Reaktionsweg, in dem eine Spaltung am Sauerstoff stattfindet und eine O=C-Bindung ausgebildet wird (s. 9.3).



Der genaue Zersetzungsmechanismus ist nicht bekannt, allerdings resultieren aus dem Biradikal aus Reaktion 9.1 die stabilen Reaktionsprodukte COF₂ und HFP in 9.4.



Erste Untersuchungen zur thermischen Zersetzung der perfluorierten Furane, C₄F₈O, wurden von *Cobos et al.* mittels Schockwellen-Experimenten durchgeführt [45]. Im untersuchten Temperaturbereich von 1300 - 2200 K zeigte sich, dass das Edukt hauptsächlich zu C₂F₄, CF₂ und COF₂ zersetzt wird. Die Messungen wurden hierbei mit quantenmechanischen Berechnungen verglichen, um mögliche Reaktionswege aufzuzeigen. Die beiden ermittelten Reaktionswege führen zu den oben genannten Produkten, wobei der erste Weg direkt und der zweite über ein offenkettiges Zwischenprodukt der Form CF₂CF₂CF₂ zu den Endprodukten führt.

Nach [46] läuft die thermische Zersetzung der perfluorierten Furane in der Gegenwart von Metalloxiden, bspw. Al₂O₃, oder starken Lewis Säuren (AlF₃, AlCl₃) bei niedrigeren Temperaturen ab, wobei der genaue Mechanismus noch nicht geklärt ist.

Die in den Studien erzielten Ergebnisse weisen darauf hin, dass durch eine rein thermische Zersetzung ab Temperaturen von 1000 °C eine Bildung von TFE und des Difluorcarbens erzielt werden. Durch die Rekombination des CF₂-Radikals mit TFE bzw. durch Dissoziationsreaktionen des TFE können ebenfalls HFP-Monomere gebildet werden. Das als Nebenprodukt auftretende COF₂ ist toxisch und stellt erhöhte Sicherheitsanforderungen an einen Prozess mit C₄F₈O als Einsatzstoff. COF₂ hydrolysiert allerdings in Anwesenheit von Wasser sofort zu HF, weshalb eine dem Prozess nachgeschaltete Quenche mit Wasser die COF₂-Problematik lösen würde.

Der entwickelte Mikroreaktor stellt eine gute Möglichkeit dar, das perfluorierte Furan hinsichtlich der Fluormonomerbildung zu untersuchen. Der SiC-Werkstoff ist für den benötigten Temperaturbereich (>1000 °C) ausgelegt.

9.2 Perfluorierte Amine

Eine weitere interessante Gruppe an Verbindungen aus dem Bereich der elektronischen Flussmittel sind perfluorierte Amine (s. Abbildung 90). Diese werden ebenfalls durch elektrochemische Fluorierung des Amins erzeugt und werden destillativ in die einzelnen Produkte aufgetrennt. Bei der Aminproduktion fallen aufgrund der geringen Selektivität der ECF analog zu den anderen Stoffgruppen, welche in diesem Projekt behandelt werden, Schnitte mit teilfluorierten Nebenprodukten an. Diese liegen bei Raumtemperatur in flüssiger Form vor und müssen vor einer thermischen Zersetzung in die Gasphase überführt werden.

Die Verdampfung perfluorierter Amine wird von *Salvi-Narkhede et al.* im Temperaturbereich von 235 – 303 K beschrieben [47].

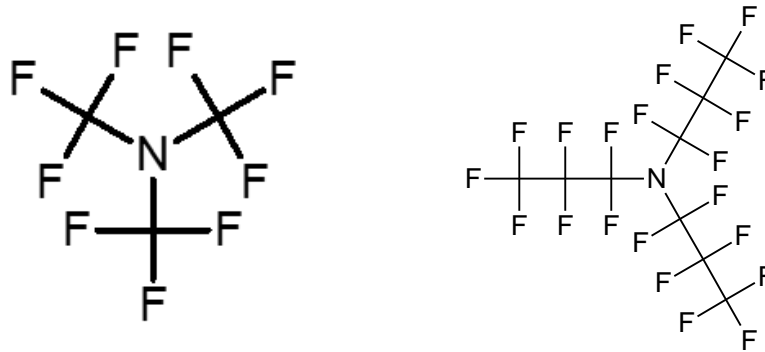


Abbildung 90 Perfluortrialkylamin (links), Perfluortripropylamin (rechts).

Literaturdaten zur thermischen oder katalytischen Zersetzung perfluorierter Amine liegen nach aktuellem Erkenntnisstand nicht vor. Ein theoretischer Ansatz zur thermischen Zersetzung der Amine ist in Abbildung 91 dargestellt. Durch Abspaltung der perfluorierten Propylgruppe ist eine direkte Bildung von HFP möglich. Analog ließe sich durch Abspaltung einer Ethylgruppe TFE generieren. Der Temperaturbereich, welcher für die Reaktion benötigt wird, sollte im Vergleich zu den perfluorierten Furanen niedriger ausfallen, da der Bindungsbruch eher an einer C-N-Bindung ($\Delta H = 305 \text{ kJ/mol}$) als an C-C-Bindung ($\Delta H = 358 \text{ kJ/mol}$) stattfindet.

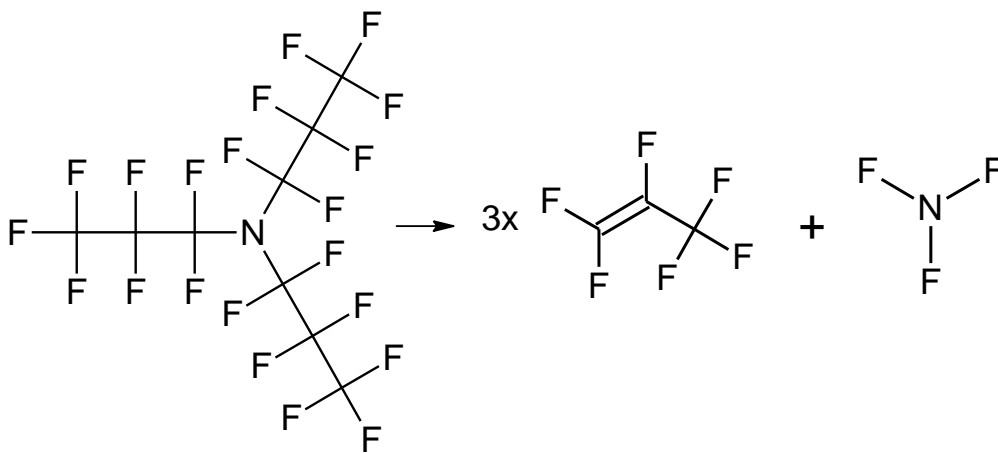


Abbildung 91 Theoretischer Ansatz zur Zersetzung von Perfluortripropylamin.

Der Mikroreaktor ist für die Untersuchung der thermischen Zersetzung perfluorierter Amine im Temperaturbereich 800 - 1100°C geeignet. Einzig die Probenaufgabe durch Verdampfung der Edukte und die Analytik für die Produkterkennung ist für den Einsatz im Mikroreaktor zu modifizieren.

10 Konzept zur destillativen Aufarbeitung von HF (AP6)

Die Erzeugung von Fluorwasserstoffgas erfolgt nach aktuellem Stand der Technik über die Umsetzung von Calciumfluorid mit Schwefelsäure im Drehrohrofen. Das erzeugte Fluorwasserstoffgas wird anschließend in Schwefelsäure gewaschen und liegt als wasserfreie HF (aHF) vor. Nach Einleitung des Gases in Wasser liegt Fluorwasserstoff vor. Trotz der material- und kostenintensiven Herstellung wurden in Europa im Jahr 2012 ca. 240.000 Tonnen Fluorwasserstoff im Wert von rund 320 Millionen Euro erzeugt [48].

Zur Einsparung von Energie und Ressourcen im Bereich der Fluorwasserstoffherzeugung soll ebenfalls die bei der thermischen Zersetzung von CHF_3 freiwerdende HF als Wertprodukt genutzt werden. Aktuell wird im entwickelten Pyrolyse-Prozess die anfallende HF durch den nachgeschalteten Quencheschritt hydrolysiert und liegt in wässriger Form vor.

Zur Nutzung der im Prozess anfallenden wasserfreien HF wird mit dem Projektpartner Fluorchemie ein Konzept entwickelt, um neben den erzeugten Fluormonomeren TFE und HFP auch die wasserfreie HF als Wertprodukt zu nutzen.

Die Abschätzung der anfallenden Mengen HF aus der thermischen Zersetzung von CHF_3 basiert auf den Ergebnissen aus 7.1.1, welche im Projektzeitraum erzielt wurden. Die an den Projektpartner Fluorchemie übermittelten Daten sind in Tabelle 8 aufgeführt. Aus der normierten Darstellung in Tabelle 8 wird ersichtlich, dass unter den gewählten Prozessbedingungen von 850 °C und einer Verweilzeit von 7,5 s pro eingesetztem g_{CHF_3} ca. 0,216 g_{HF} entstehen, welche als Wertprodukt durch geeignete Aufarbeitung genutzt werden können.

Tabelle 8: Anfallende Menge HF zur destillativen Aufarbeitung.

Parameter: Temperatur 850 °C, Verweilzeit 7,5 s						
Vor Reaktor	Nach Reaktor					
CHF_3	CHF_3	TFE	HFP	i-C ₄ F ₈	C ₂ F ₆	HF
g/min	g/min	g/min	g/min	g/min	g/min	g/min
0,030549	0,007469	0,000723	0,009693	0,006406	0,000322	0,006593
norm. g	norm. g	norm. g	norm. g	norm. g	norm. g	norm. g
1,00	0,2445	0,024	0,317	0,210	0,011	0,216

Auf Basis der übermittelten Daten wurden mit dem Partner Fluorchemie mehrere Konzepte erarbeitet und auf deren Machbar- und Wirtschaftlichkeit hin untersucht.

Die grundsätzliche Herausforderung bei der Aufkonzentrierung von HF ist das Azeotrop bei 38,20% (s. Abbildung 92) und die Neigung von HF sehr stabile Adukte mit Wasser zu bilden. Die Bildung des Azeotrops bedeutet, dass bei Erreichen der Konzentration von 38,20% keine weitere destillative Trennung in HF und H₂O möglich ist.

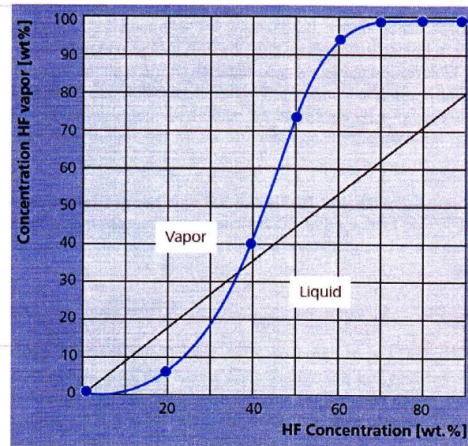


Abbildung 92 Gas-Flüssigkeits-Gleichgewichtskurve für das Gemisch HF-H₂O.

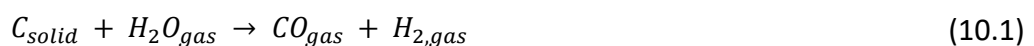
Mögliche Strategien zur Aufbereitung sind im Folgenden aufgeführt:

a) *Verschiebung des azeotropen Punktes durch Druck (Zweidruckrektifikation)*

Bei vielen Stoffen ist es möglich, den azeotropen Punkt durch Druckerhöhung zu verschieben. Die Lage der verfügbaren physikalischen Daten für HF ist jedoch aufgrund des hohen Gefahrenpotentials von HF sehr dürftig. Grundlage für eine Beurteilung wären daher physikalische Daten zur Lage des azeotropen Punktes bei verschiedenen Drücken, die nicht verfügbar sind. Eine Aussage, ob ein Verfahren mittels Zweidruckrektifikation Aussicht auf Erfolg hätte, ist nach aktuellem Kenntnisstand nicht möglich.

b) *Verwendung der Kohlevergasung*

In der Literatur finden sich ebenfalls sehr wenige Hinweise für die Aufarbeitung von wässriger HF bzw. zur Nutzung von HF-haltigen Abgasen. *Pashkevich et al.* [49] entwickelt ein Verfahren, welches auf der Kohlevergasung (Reaktion 10.1) basiert.



Anstelle von reinem Wasser wird in Reaktion 10.2 ein azeotropes Gemisch eingespeist. Das Wasser reagiert mit der Kohle zu Synthesegas, wodurch die Flusssäure aufgereinigt wird und am Ende wasserfrei vorliegt.



Aufgrund der im Artikel aufgeführten Daten und Informationen scheint das Verfahren im Labormaß zu funktionieren. Eine prinzipielle Skizze des Verfahrens ist in Abbildung 93 dargestellt.

Problematisch bei diesem Verfahren sind die Mengen an anfallender Asche bzw. Schlacke, welche HF enthalten könnten, der extrem hohe energetische Bedarf (Temperaturen >1000 °C), der hohe Aufwand bei der Werkstoffauswahl und die Anpassung der konventionellen Gaswaschverfahren auf HF-Gas.

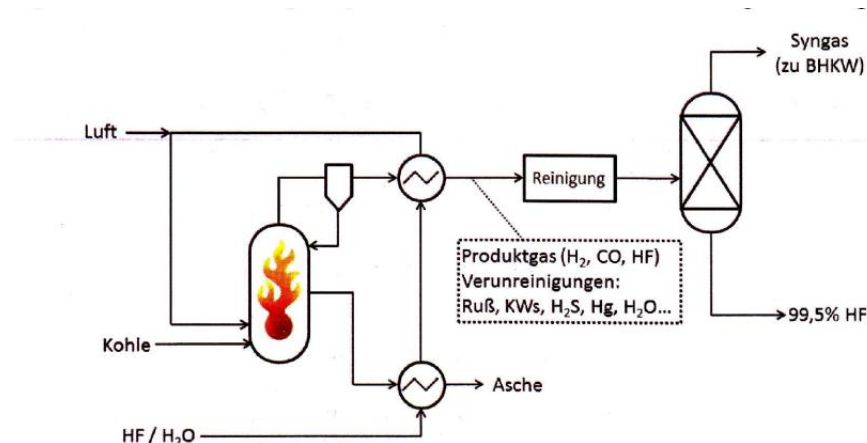


Abbildung 93 Verfahrenskonzept für die HF-Aufkonzentration über Kohlevergasung.

Zusätzlich hat das Verfahren einen hohen Bedarf an Kohle. Neben der Reaktion zu Synthesegas wird Kohle ebenfalls mit Sauerstoff reagieren, um die notwendige Energie bereitzustellen. Es wird ein Verhältnis von Kohlenstoff zu Wasser von 3:1 benötigt, weshalb für die Erzeugung von 1 t HF 3 t Kohle notwendig sind.

c) Gewinnung von AHF durch Quenchen mit AHF

Das entwickelte Verfahren versucht die bei der Pyrolyse von CHF_3 anfallende AHF direkt als Wertprodukt zu nutzen. Das theoretische Verfahrensfliessbild zur Nutzung der AHF ist in Abbildung 94 dargestellt.

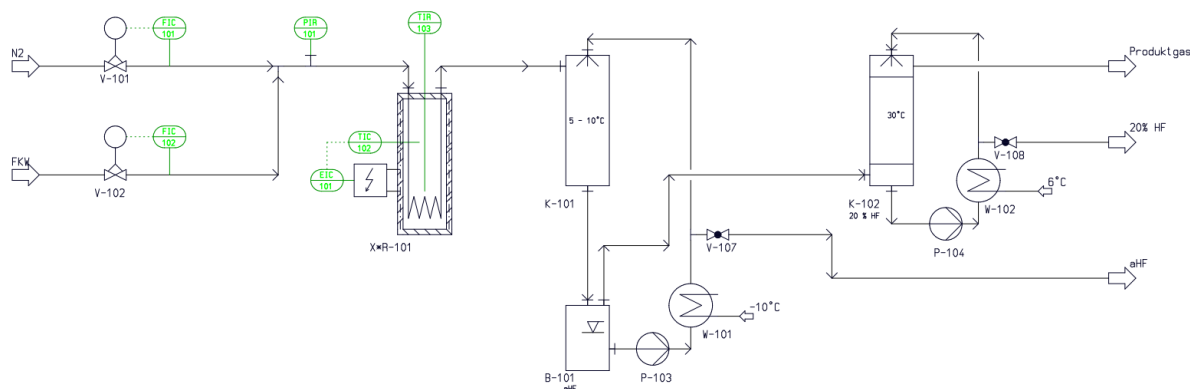


Abbildung 94 Verfahrenskonzept für das Quenchen der Reaktionsgase mit AHF.

Der erzeugte Produktgasstrom wird hierbei mittels zweier Kolonnen gequencht. Die erste Kolonne wird mit AHF als Quenchmedium betrieben, wodurch die aus dem Prozess stammende AHF aus dem Produktgas abgeschieden wird. Die gewonnene, überschüssige AHF wird aus dem Prozesskreislauf der Quenche abgezogen und steht als Wertprodukt bereit.

Das restliche Produktgas, das hauptsächlich aus dem Fluormonomeren TFE und HFP besteht, wird über Kopf von Kolonne 1 abgezogen und in einem zweiten Quench-/Reinigungsschritt mit einem Wassernebel von mitgeschleppter HF gereinigt. Die in der zweiten Kolonneneinheit gewonnene wässrige HF könnte im Anschluss über die Verfahren b) oder d) ebenfalls zu Wertprodukten umgesetzt werden.

Am Ende der beiden Kolonnen können die Produktgase der kommerziellen Produktgasaufbereitung (Destillationskolonne) zugeführt werden, da einzig die fluorierte Monomere TFE / HFP sowie fluorierte Nebenprodukte noch im Gasstrom vorhanden sind.

d) *Erzeugung von Flussspat durch Umsetzung von CaCO_3 mit wässriger HF*

Falls die vorherigen Verfahren eine direkte Nutzung der AHF nicht erlauben, besteht die Möglichkeit die Flusssäure konventionell mit Wasser zu quenchen und die wässrige HF zu nutzen. Das eingesetzte Verfahren geht dabei einen Schritt in der Verfahrenskette zurück und konvertiert den anfallenden Stoffstrom gemäß dem vom Konsortium entwickelten Verfahren [50] in den Sekundärrohstoff CaF_2 . Dieser wird beim Partner Fluorchemie als Edukt zur Herstellung von AHF eingesetzt.

Hierbei wird die wässrige HF auf eine bestimmte Konzentration verdünnt. Anschließend erfolgt die Zugabe von Calciumcarbonat mit einer definierten Korngröße. Das HF wandert durch die Carbonatkörner von außen nach innen in das Korn (s. Abbildung 95).

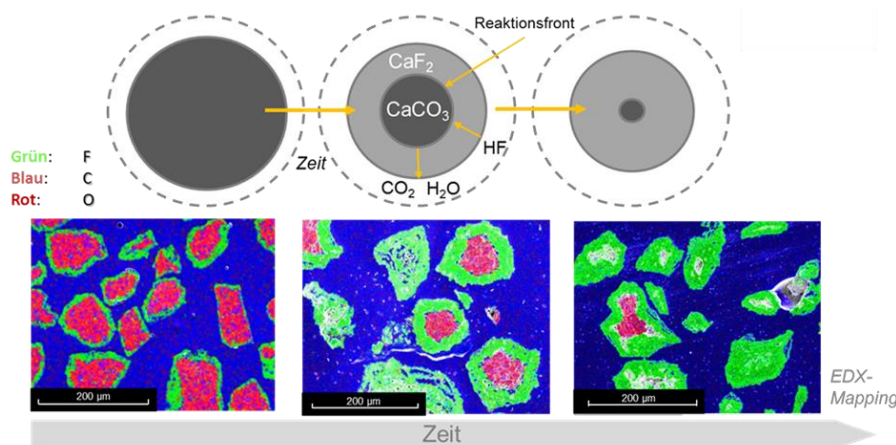


Abbildung 95 *Oben: Schema der Umkristallisation; unten die Umwandlung vom Carbonat zum Fluorid in der REM-EDX Analyse.*

Dabei werden die Gitterplätze der Carbonationen durch die deutlich kleineren Fluoridionen besetzt. Dies ist bis zu einem CaF_2 -Gehalt von ca. 94% möglich. Die restlichen Gitterplätze können nicht ersetzt werden. Der Vorteil liegt darin, dass über die Größe der Carbonatkörner die Größe der Flussspatkörner (CaF_2) gesteuert werden kann. Mit Hilfe des so erhaltenen Flussspates kann wiederum wasserfreie Flusssäure erzeugt werden, wodurch der Fluorkreislauf geschlossen bleibt.

11 Diskussion und Ausblick

Im Projektzeitraum ist es gelungen, ein Konzept für einen neuartigen Hochtemperatur-Mikroreaktor zur Erzeugung von Fluormonomeren fertigzustellen. Das ermittelte Prozessfenster zur Pyrolyse von teilfluorierten Reststoffen führt zur direkten chlorfreien Synthese von TFE und HFP.

Mit CHF_3 können hohe Umsätze von bis zu 80% bei Temperaturen bis 865 °C realisiert werden, während Pentafluorethan und Tetrafluorethan sogar vollständig umgesetzt werden kann. Die erzielten Ausbeuten an Wertprodukt unterscheiden sich für die verschiedenen Einsatzstoffe deutlich. Durch die thermische Pyrolyse von CHF_3 können Ausbeuten an den Wertprodukte TFE und HFP von 50% erzielt werden. Bei der thermischen Pyrolyse von C_2HF_5 hingegen werden lediglich 20% und bei $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_4$ keine Wertprodukte erzielt, da die Produktspektren hauptsächlich aus teilfluorierten Alkenen, bspw. C_2HF_3 und C_3HF_5 , bestehen, die nicht für die Fluorpolymerherstellung genutzt werden können.

Die chlorfreie Synthese von VDF über die symmetrische Gasphasenspaltung von Tetrafluorocyclobutan kann im Hochtemperaturmikroreaktor anhand der Referenzsubstanz Hexafluorocyclobutan erfolgreich durchgeführt werden. Neben der symmetrischen Spaltung zum Trifluorethylen wird in den Untersuchungen auch die asymmetrische Spaltung zu Tetrafluorethylen und Vinylidenfluorid nachgewiesen. Die Ausbeuten der symmetrischen Spaltung lassen sich durch eine Erhöhung der Temperatur steigern, fallen aber mit einer max. Ausbeute von 5% sehr gering aus. Die Synthese von VDF über die Route des Tetrafluorocyclobutans ist aufgrund der geringen Selektivität der Reaktion mit dem Mikroreaktor-Konzept nicht möglich.

Die gemessenen Umsätze und Konzentration aller Einsatzstoffe lassen sich nach einer klassischen Gasphasenreaktion 1. Ordnung beschreiben, wodurch die kinetischen Parameter aller Gasphasenreaktionen bestimmt werden. Der Pyrolyseprozess sowie die erzielten Umsätze an CHF_3 und Ausbeuten von TFE, HFP können durch die ermittelten reaktionskinetischen Parameter mit einem Reaktionsnetzwerk sehr gut beschrieben und berechnet werden.

Die Aktivierungsenergien liegen deutlich unter den in der Literatur beschriebenen rein thermischen Gasphasenprozessen, so dass der verwendete Reaktor einen katalytischen Effekt besitzen könnte.

Die Ermittlung der wichtigsten Verfahrensparameter der katalytischen Pyrolyse von CHF_3 wurde in einem konventionellen Rohrreaktor durchgeführt. Das entwickelte Katalysatorsystem besteht aus KNO_3 auf Aktivkohle. Bei den Untersuchungen im Rohrreaktor zeigt sich, dass die Monomere TFE und HFP sowohl bei der thermischen als auch der katalytischen Pyrolyse von CHF_3 erzeugt werden. Im ermittelten Prozessfenster erzielt das Katalysatorsystem allerdings einen erhöhten Umsatz sowie Selektivität gegenüber der thermischen Pyrolyse. Zusätzlich erfolgt bei der katalytischen Pyrolyse eine erhöhte Produktbildung und Ausbeute an Fluormonomeren gegenüber der rein thermischen Pyrolyse.

Die begleitenden Studien zur Erzeugung von CDC-Schutzschichten auf dem Reaktormaterial haben gezeigt, dass sich Kohlenstoffschichten auf beiden Materialien in einer ausreichenden Schichtdicke erzeugen lassen. An beiden untersuchten Werkstoffen kann allerdings keine Diffusionslimitierung gegenüber Chlorgas nachgewiesen werden, so dass ein linearer Anstieg der Schichtdicke über die Haltezeit ermittelt wird. Die BET-Messungen weisen darauf hin, dass die Poren der erzeugten CDC-Schichten mit Porendurchmessern von bis zu 10 nm zu grob sind, um die Halogene (Cl_2 und HF) des Prozessgases aufzuhalten. Die angestrebte Schutzfunktion der CDC-Schicht gegenüber der unter Prozessbedingungen auftretenden gasförmigen HF wird aufgrund der erzielten Ergebnisse als nicht ausreichend angesehen. Die Korrosionsmessungen nach Beendigung der thermischen Pyrolysen zeigen, dass die Korrosion mit einer Schichtbildung von $0,14 \mu\text{m/h}$ deutlich geringer ausfällt und unter Pyrolysebedingungen zu vernachlässigen ist. Das Reaktormaterial ist mit der Korrosionsrate von ca. 1 mm/a auch ohne CDC-Schutzschicht geeignet.

Das Life Cycle Assessment erbringt den Nachweis, dass eine stoffliche Verwertung teilfluorierter Reststoffe, v.a. CHF_3 , anhand des entwickelten Pyrolyseverfahrens der rein thermischen Verwertung vorzuziehen ist. Durch eine Verdopplung des Energieaufwands der Verbrennung ist die Synthese der Fluormonomere TFE und HFP möglich. Der Vergleich mit der R22-Route verdeutlicht das enorme energetische Einsparpotential des entwickelten Pyrolyseprozesses, da ausgehend von CHF_3 50% Energie zur Erzeugung der gleichen Menge Fluormonomer eingespart werden kann, wenn CHF_3 als Abfallprodukt verwendet werden kann. Neben der energetischen Einsparung erzielt die CHF_3 -Pyrolyse deutliche Einsparungen im Bereich unterschiedlicher Umweltfaktoren. In den Bereichen Klimawandel und des Ozonabbaus ermöglicht das Verfahren eine Einsparung um den Faktor 2-3. Zusätzlich können durch das entwickelte Verfahren weitere unerwünschte Nebenprodukte, z. B. mit Fluorwasserstoff und Ni-haltigen Korrosionsprodukten verunreinigte Salzsäure, vermieden werden, wodurch die Umweltbilanz weiter verbessert wird.

Der neue Prozess der Reststoff-Konvertierung bietet eine stoffliche Verwertung und ermöglicht gleichzeitig eine nachhaltige Fluormonomersynthese. Ein Scale-Up des Prozesses ist durch ein Numbering-Up der Mikroreaktoren oder der Verwendung etablierter Rohrreaktoren sofort möglich und erlaubt eine vollständige Substitution der Chlormittlerchemie. Zusätzlich lässt das Konzept eine Übertragung auf weitere Stoffgruppen zu, so dass neben gasförmigen auch verdampfbare teil- und perfluorierte Flüssigkeiten, z. B. Amine und Furane, für die Rückgewinnung von TFE und HFP verwendet werden können.

Mit Hilfe des innovativen Pyrolyseverfahrens ist die angestrebte Schließung des Fluorkreislaufs für gasförmige und flüssige Fluorverbindungen einen großen Schritt nähergekommen.

12 Literaturverzeichnis

- [1] E. Broyer, A.Y. Bekker, A.B. Ritter, Kinetics of the pyrolysis of chlorodifluoromethane, *Ind. Eng. Chem. Res.* 27 (1988) 208–211.
- [2] P.B. Chinoy, P.D. Sunavala, Thermodynamics and kinetics for the manufacture of tetrafluoroethylene by the pyrolysis of chlorodifluoromethane, *Ind. Eng. Chem. Res.* 26 (1987) 1340–1344.
- [3] A.H. Fainberg, H. Murray, Production of fluorinated compounds, Google Patents, 1961, Information on <https://www.google.com/patents/US3009966>
- [4] A.F. Benning, F.B. Downing, R.C. Mcharness, Pyrolysis of chloro-fluoro alkanes, Google Patents, 1951, Information on <https://www.google.de/patents/US2551573>
- [5] H.C. Kim, H.Y. Kim, S.I. Woo, Fast Pyrolysis of Chlorodifluoromethane in a Microwave-Heated Fluidized Bed, *J. Chem. Eng. Japan / JCEJ* 32 (1999) 171–176.
- [6] A.L. Moore, *Fluoroelastomers handbook: The definitive user's guide and databook*, William Andrew, Norwich, NY, 2006.
- [7] W. Han, E.M. Kennedy, J.C. Mackie, B.Z. Dlugogorski, Synthesis of Vinylidene Fluoride via Reaction of Chlorodifluoromethane (HCFC-22) with Methane, *Ind. Eng. Chem. Res.* 49 (2010) 6010–6019.
- [8] J. Meussdoerffer, H. Niederprum, Preparation of vinylidene fluoride, Google Patents, 1974, Information on <https://www.google.com/patents/US3830856>
- [9] J.D. Calfee, Preparation of vinylidene fluoride, Google Patents, 1956, Information on <http://www.google.com.pg/patents/US2734090>
- [10] M. Schmeisser, P. Sartori, Die elektrochemische Fluorierung, *Chemie Ing. Techn.* 36 (1964) 9–14.
- [11] W. Han, E.M. Kennedy, S.K. Kundu, J.C. Mackie, A.A. Adesina, B.Z. Dlugogorski, Experimental and chemical kinetic study of the pyrolysis of trifluoroethane and the reaction of trifluoromethane with methane, *Journal of Fluorine Chemistry* 131 (2010) 751–760.
- [12] P. Zhang, L. Cao, R. Pan, Z. Jiang, K. Qin, Q. Li, A Study on the Pyrolysis of CHF₃, *Procedia Engineering* 62 (2013) 337–341.
- [13] G. Wang, H. Yin, S. Yuan, Z. Chen, Studies on oligomerization and kinetic of pyrolyzing trifluoromethane to tetrafluoroethylene and hexafluoropropylene, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 116 (2015) 27–33.
- [14] W. Han, H. Yu, E.M. Kennedy, J.C. Mackie, B.Z. Dlugogorski, Conversion of CHF₃ to CH₂CF₂ via Reaction with CH₄ and CaBr₂, *Environ. Sci. Technol.* 42 (2008) 5795–5799.
- [15] G.-C. Yang, X.-Q. Jia, R.-M. Pan, H.-D. Quan, The disproportionation of CF₂ carbene in vapor-phase pyrolysis reaction over activated carbon and porous aluminum fluoride, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 309 (2009) 184–188.
- [16] W. Han, E.M. Kennedy, H. Liu, Y. Li, A.A. Adesina, J.C. Mackie, B.Z. Dlugogorski, Catalytic pyrolysis of CHF₃ over activated carbon and activated carbon supported potassium catalyst, *Journal of Fluorine Chemistry* 131 (2010) 698–703.
- [17] E. Tschuikow-Roux, G.E. Millward, W.J. Qiring, Kinetics of the shock wave pyrolysis of pentafluoroethane.
- [18] V. Aviyente, Y. Inel, Analysis of the kinetics of the thermal decomposition of pentafluoroethane, *Can. J. Chem.* 68 (1990) 1332–1337.

- [19] W. Ting, Q. Kuang, W. Hua, P. Renming, Experimental research on the thermal decomposition of pentafluoroethane (HFC-125) extinguishing agent with n-heptane/air pool fire in confined space.
- [20] C.J. Cobos, L. Solter, E. Tellbach, J. Troe, Shock wave and modeling study of the thermal decomposition reactions of pentafluoroethane and 2-H-heptafluoropropane, *Physical chemistry chemical physics PCCP* 16 (2014) 9797–9807.
- [21] D.C. Phillips, A.F. Trotman-Dickenson, The kinetics of the elimination of hydrogen fluoride from chemically activated 1,1,2-trifluoroethane and 1,1,2,2-tetrafluoroethane, *J. Chem. Soc., A* (1968) 1144.
- [22] G.E. Millward, R. Hartig, E. Tschuikow-Roux, Hydrogen fluoride elimination from shock-heated 1,1,2,2-tetrafluoroethane, *J. Chem. Soc. D* (1971) 465b.
- [23] G.E. Millward, E. Tschuikow-Roux, Kinetic analysis of the shock wave decomposition of 1,1,1,2-tetrafluoroethane, *J. Phys. Chem.* 76 (1972) 292–298.
- [24] R.T. Conlin, H.M. Frey, Thermal unimolecular decomposition of 1,1,2,2-tetrafluorocyclobutane, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* 76 (1980) 322.
- [25] D.D. Coffman, P.L. Barrick, R.D. Cramer, M.S. Raasch, Synthesis of Tetrafluorocyclobutanes by Cycloalkylation, *Journal of the American Chemical Society* 71 (1949) 490–496.
- [26] J.L. Anderson, Process for preparing fluoroolefins, Google Patents, 1956, Information on <https://www.google.com/patents/US2733278>
- [27] G.B. Fozzard, Producing vinylidene fluoride substantially free from tetrafluoroethylene, Google Patents, 1976, Information on <http://www.google.com/patents/US3996301>
- [28] W.M. Hutchinson, Preparation of unsaturated fluorocompounds, Google Patents, 1972, Information on <https://www.google.com/patents/US3662009>
- [29] L.E. Manzer, C.A. Lundgren, Process for the manufacture of fluoroolefins, Google Patents, 2000, Information on <https://www.google.de/patents/WO2000075092A1?cl=en>
- [30] P.K. Chowdhury, K.V.S.R. Rao, J.P. Mittal, Infrared laser induced multiphoton dissociation of decafluorocyclopentane in a concerted pathway: Time-resolved evidence of difluorocarbene formation, *J. Phys. Chem.* 92 (1988) 102–106.
- [31] I.J. van der Walt, H.W.J.P. Neomagus, J.T. Nel, O.S.L. Bruinsma, P.L. Crouse, A kinetic expression for the pyrolytic decomposition of polytetrafluoroethylene, *Journal of Fluorine Chemistry* 129 (2008) 314–318.
- [32] S. Welz, M.J. McNallan, Y. Gogotsi, Carbon structures in silicon carbide derived carbon, *Journal of Materials Processing Technology* 179 (2006) 11–22.
- [33] Y.G. Gogotsi, I.-D. Jeon, M.J. McNallan, Carbon coatings on silicon carbide by reaction with chlorine-containing gases, *J. Mater. Chem.* 7 (1997) 1841–1848.
- [34] F. Glenk, T. Knorr, M. Schirmer, S. Gütlein, B.J.M. Etzold, Synthesis of Microporous Carbon Foams as Catalyst Supports, *Chem. Eng. Technol.* (2010) NA-NA.
- [35] S.H. Bauer, S. Javanovic, The pyrolysis of octafluorocyclobutane—Revisited, *Int. J. Chem. Kinet.* 30 (1998) 171–177.
- [36] N.N. Buravtsev, Y.A. Kolbanovskii, Kinetics and mechanism of pyrolysis of hexafluoropropylene, *Kinet. Catal.* 30 13–22.
- [37] N.N. Buravtsev, A.S. Grigor'ev, Y.A. Kolbanovskii, Kinetics of the formation and decomposition of perfluorobutenes during gas-phase pyrolysis of the lower perfluoroolefins, *Kinet. Catal.* 30 (1989) 386–390.

- [38] Information on <https://www.vci.de/langfassungen/langfassungen-pdf/vci-leitfaden-betriebssicherheitsverordnung-betrsv.pdf>
- [39] Deutsche Bundesstiftung Umwelt, ISO 14040 Environmental management - Life cycle assessment - Principles and framework, 1997 (1997).
- [40] R. Hischer,ecoinvent - eine konsistente, transparente und qualitätsgesicherte Hintergrunddatenbank für Ökobilanzen & Co, Chemie Ingenieur Technik 83 (2011) 1590–1596.
- [41] Verein Deutscher Ingenieure, Kumulierter Energieaufwand (KEA), VDI 4600:2012-01 (accessed 2 March 2018).
- [42] Frischknecht R., Implementation of Life Cycle Impact Assessment Methods: ecoinvent report No. 3, vsecond.0, Dübendorf.
- [43] Aschauer S., Prozess- und Reaktorentwicklung für die plasmaunterstützte chlorfreie TFE Synthese, Osnabrück, 2012.
- [44] K.C. Eapen, L.S. Chen, G.J. Chen, Thermal decomposition of low-molecular weight perfluoroalkylethers, Journal of Fluorine Chemistry 81 (1997) 143–151.
- [45] C.J. Cobos, K. Hintzer, L. Sölter, E. Tellbach, A. Thaler, J. Troe, Shock wave studies of the pyrolysis of fluorocarbon oxygenates. II. The thermal dissociation of C₄F₈O, Physical chemistry chemical physics PCCP 19 (2017) 3159–3164.
- [46] L.D. Trowbridge, Potential Hazards Relating to Pyrolysis of c-C₄F₈O, n-C₄F₁₀, and c-C₄F₈ in Selected Gaseous Diffusion Plant Operations (2000).
- [47] M. Salvi-Narkhede, Vapor pressures, liquid molar volumes, vapor non-ideality, and critical properties of CF₃OCF₂CF₂CF₃, c-CF₂CF₂CF₂CF₂O, CF₃OCF₂OCF₃, and CF₃OCF₂CF₂H, The Journal of Chemical Thermodynamics 25 (1993) 643–647.
- [48] Information on <http://www.fluorchemie.de/images/Fluorchemie/eurofluor.pdf>
- [49] Dmitrii S. Pashkevich, Thermal and chemical stability of hydrogen fluoride in high-temperature reaction of a mixture of hydrogen fluoride with water and carbon: Proceedings of the 7th Baltic Heat Transfer Conference, Advances in Heat Transfer (2015) 263–267.
- [50] Tilman Zipplies, EP 2 952 478 A1 (2015).