



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 221 088 A1

4(51) B 01 D 53/34

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP B 01 D / 254 723 5

(22) 12.09.83

(44) 17.04.85

(71) Friedrich-Schiller-Universität Jena, 6900 Jena, August-Bebel-Straße 4, DD

(72) Tiller, Hans-Jürgen, Dr. sc.; Berg, Dorothea, Dr.; Dumke, Karin; Fabian, Lutz, Dr.; Voigt, Reinhard, DD

(54) Verfahren und Anordnung zur Entgiftung von F-kohlenstoffhaltigen Abgasen

(57) Das Verfahren und die Anordnung zur Entgiftung von F-kohlenstoffhaltigen Abgasen, wie sich insbesondere bei Plasma-Prozessen anfallen, hat große Bedeutung bei der Vermeidung von Umweltbelastungen durch Abgase, die mit Schadstoffen angereichert sind. Aufgabe der Erfindung ist die vollständige und wirksame Beseitigung derartiger Schadstoffe. Diese Aufgabe wird durch ein Verfahren gelöst, bei dem eine Reaktion mit SiO_2 als Feststoff bei Normaldruck und einer Temperatur von mindestens 500°C herbeigeführt wird. Eine Erhöhung der Temperatur auf 700°C begrenzt den Reaktionszeitraum auf etwa 2 min. Zur Durchführung der Reaktion kann vorteilhaft eine Vorrichtung verwendet werden, die ein Strömungsrohr mit einer Oberfläche aus einem geeigneten Oxid enthält. Die Vorrichtung kann eine Anzahl parallel arbeitender Reaktorrohre enthalten, es können auch Mittel zur Verwirbelung des Feststoffes im Abgasstrom vorgesehen werden. Die Reaktion kann aber auch in einem geschlossenen Volumen mit entsprechenden Zu- und Ableitungen erfolgen. Der Feststoffreaktor kann mit einer Hydrolyseeinrichtung zur Vernichtung von SiF_4 , HF und COF_2 gekoppelt sein.

Titel

Verfahren und Anordnung zur Entgiftung von F-kohlenstoffhaltigen Abgasen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Anordnung zur Entgiftung von F-kohlenstoffhaltigen Gasen, insbesondere von solchen aus Plasmaprozessen, die ungesättigte F-kohlenstoffhaltige Verbindungen enthalten, unter Zuhilfenahme einer Feststoffreaktion.

Das Verfahren erlangt insbesondere Bedeutung bei der Vermeidung von Umweltbelastung durch Abgase, die mit Schadstoffen angereichert sind.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Sowohl bei der Behandlung von Teflon, wie auch bei Plasmaätzprozessen mit F-kohlenstoffhaltigen Gasen und dabei besonders unter Bedingungen einer Bindung der F-Atome durch Sekundärreaktion, wie Ätzen oder bei Anwesenheit von Wasserstoff, treten im Abgas ungesättigte F-Kohlenstoffverbindungen auf. Von diesen besitzen C_3 - und C_4 -Verbindungen eine hohe Toxizität. Dabei ist die von Perfluorisobuten besonders hoch. Diese Verbindungen sind nur schwer chemisch angreifbar und stellen demzufolge ein ernsthaftes Problem beim Betreten von beispielsweise Plasmaätzanlagen dar.

Ein Ausfrieren der entsprechenden Verbindung mit N_2 -Kühlfallen ist aufgrund der niedrigen Siedetemperaturen dieser Fluor-Verbindungen wenig effektiv. Ein Einsatz von Spezialfiltern, die diese Verbindungen absorbieren, wäre denkbar, stellt aber keine Lösung dar, da damit keine Vernichtung erfolgt. Da diese Verbindungen in Mineralölen löslich sind, reichern sich auch die Öle der Vakuumpumpen mit diesen Verbindungen an und machen hier entsprechende Schutzmaßnahmen notwendig. Bisher sind wirksame technische Lösungen nicht bekannt. Die eingesetzten technischen Anlagen arbeiten ohne Abgasentgiftung und bestenfalls mit einer Verdünnung im Abgasstrom.

Eine bekannte technische Lösung/WP 200 980/6/ versucht den Umsatz des Abgases mit versprühter KOH. Abgesehen von deren Verfahrens- und Kostenaufwand ist nicht klar, ob eine tatsächliche Umsetzung der ungesättigten Verbindungen oder nur eine Lösung und damit letztlich keine dauerhafte Vernichtung stattfindet. Deshalb wurde bereits vorgeschlagen eine Feststoffreaktion mit einem geeigneten Metall oder Oxid durchzuführen (B 01D/238 797 5). Die dort beschriebene Vernichtung erwies sich als ungeeignet, da der Umsatz von F-Kohlenstoffen mit SiO_2 als möglicher Reaktionspartner zu langsam abläuft, um einen effektiven Umsatz der genannten Verbindungen zu ermöglichen.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Vermeidung gefährlicher Umweltbelastungen durch F-kohlenstoffhaltige Gase.

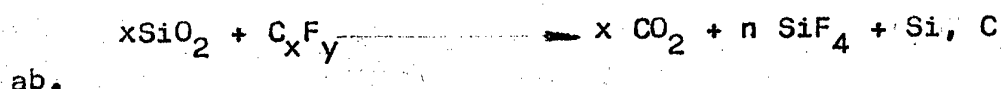
Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, derartige Schadstoffe aus den Prozeßabgasen wirksam und vollständig zu beseitigen.

Die Lösung dieser Aufgabe gelingt mit einem Verfahren zur Entgiftung von F-kohlenstoffhaltigen Gasen, insbesondere solcher aus Plasmaprozessen, die ungesättigte F-kohlenstoffhaltige Verbindungen enthalten, unter Zuhilfenahme einer Feststoffreaktion, erfindungsgemäß dadurch, daß eine Reaktion mit SiO_2 als Feststoff bei Normaldruck und einer Temperatur von mindestens 500°C herbeigeführt wird. Vorteilhaft für die Durchführung des Verfahrens ist eine Anordnung, bei der als Reaktor ein Strömungsrohr mit einer Oberfläche aus einem geeigneten Oxid ausgebildet ist oder bei der ein Reaktoreinsatz aus dem betreffenden Oxid besteht.

Die Entgiftung von F-kohlenstoffhaltigen Abgasen, die insbesondere ungesättigte Fluor-Kohlenstoffverbindungen enthalten, erfolgt dadurch, daß eine Hochtemperaturreaktion eines Oxids - beispielsweise SiO_2 - mit dem Abgas über einen längeren Zeitraum erfolgt.

Dabei läuft die Reaktion



Diese Reaktion besitzt ein negatives ΔG und eine Aktivierungsenergie, die ab 700°C Umsatzgeschwindigkeiten gewährleistet, die eine sehr genau auf die Gasströmungsgeschwindigkeit abgestimmte Dimensionierung des Reaktors und damit der Aufenthaltszeit erfordern. Der Zusatz von O_2 oder Luft zum Abgas im Überschuß begünstigt den Ablauf der Reaktion und verhindert eine Abdeckung der wirksamen SiO_2 -Oberfläche durch C-haltige Reaktionsprodukte. Trotzdem blockieren die Reaktionsprodukte bei zu geringen Reaktionszeiten die Oberfläche. Deshalb wird der Reaktor erfindungsgemäß so gestaltet, daß ausreichend lange Reaktionszeiten realisiert werden. Diese können bei 700°C bei einigen Minuten liegen. Bei Zugabe von Sauerstoff wird neben der Umsetzung von C zu CO_2 auch SiF_4 partiell umgesetzt, wobei sich SiO_2 zurückbildet und COF_2 , SiOF_2 und F_2 als Folgeprodukte verstärkt entstehen können.

In geringem Umfang bilden sich diese Produkte auch in der Reaktion ohne O_2 -Zugabe. Die reaktiven Endprodukte SiF_4 , $SiOF_2$, COF_2 und F_2 sind in wäßrigen Lösungen bekanntermaßen sehr leicht hydrolysierbar, wobei neben SiO_2 und CO_2 sich HF bildet. Durch Einsatz einer Lauge läßt sich bekanntermaßen die Hydrolyse mit der Neutralisation leicht verbinden. Hierzu reicht ein Gefäß, das nach dem Waschflaschenprinzip arbeitet oder ein H_2O -Dampfstrom völlig aus.

Die Reaktionen laufen sehr schnell ab. Erfindungsgemäß wird eine derartige Einrichtung mit dem Feststoffreaktor so gekoppelt, daß ein Umsatz in ungiftige Verbindungen erfolgt. Der Reaktionsraum muß so gestaltet werden, daß ein ausreichender Kontakt des Reaktionsgases mit der Feststoffoberfläche ermöglicht wird. Das läßt sich erfindungsgemäß dadurch erreichen, daß ein Reaktionsrohr (s. Ausführungsbeispiel) eingesetzt wird, das innerhalb eines geheizten Reaktors auswechselbar (nach Verschleiß) eingesetzt werden kann. Die Länge des Rohres wird durch die notwendige Reaktionszeit bestimmt. Dies ist von der Reaktionstemperatur, dem O_2 -Anteil im Gas und der Menge der umzusetzenden Abgase abhängig. Die Verkürzung der notwendigen Aufenthaltszeit des Gases im Reaktor ist durch Einbringen von dispersen Feststoffmaterial denkbar. Eine weitere mögliche Lösung stellt ein Wirbelbettreaktor dar, der sich erfindungsgemäß zur Verfahrensrealisierung einsetzen läßt. Ebenso ist erfindungsgemäß eine Parallelschaltung mehrerer Reaktionsrohre zur Erhöhung der Reaktionszeit möglich.

Ausführungsbeispiel

Das Wesen der Erfindung soll am Ausführungsbeispiel einer erfindungsgemäßen Anordnung, die in der Zeichnung dargestellt ist, näher erläutert werden. Ein Quarzrohr, gefüllt mit SiO_2 -Rohren von einem Innendurchmesser 5 mm, wird auf eine Temperatur von $800^\circ C$ aufgeheizt. Es besitzt eine

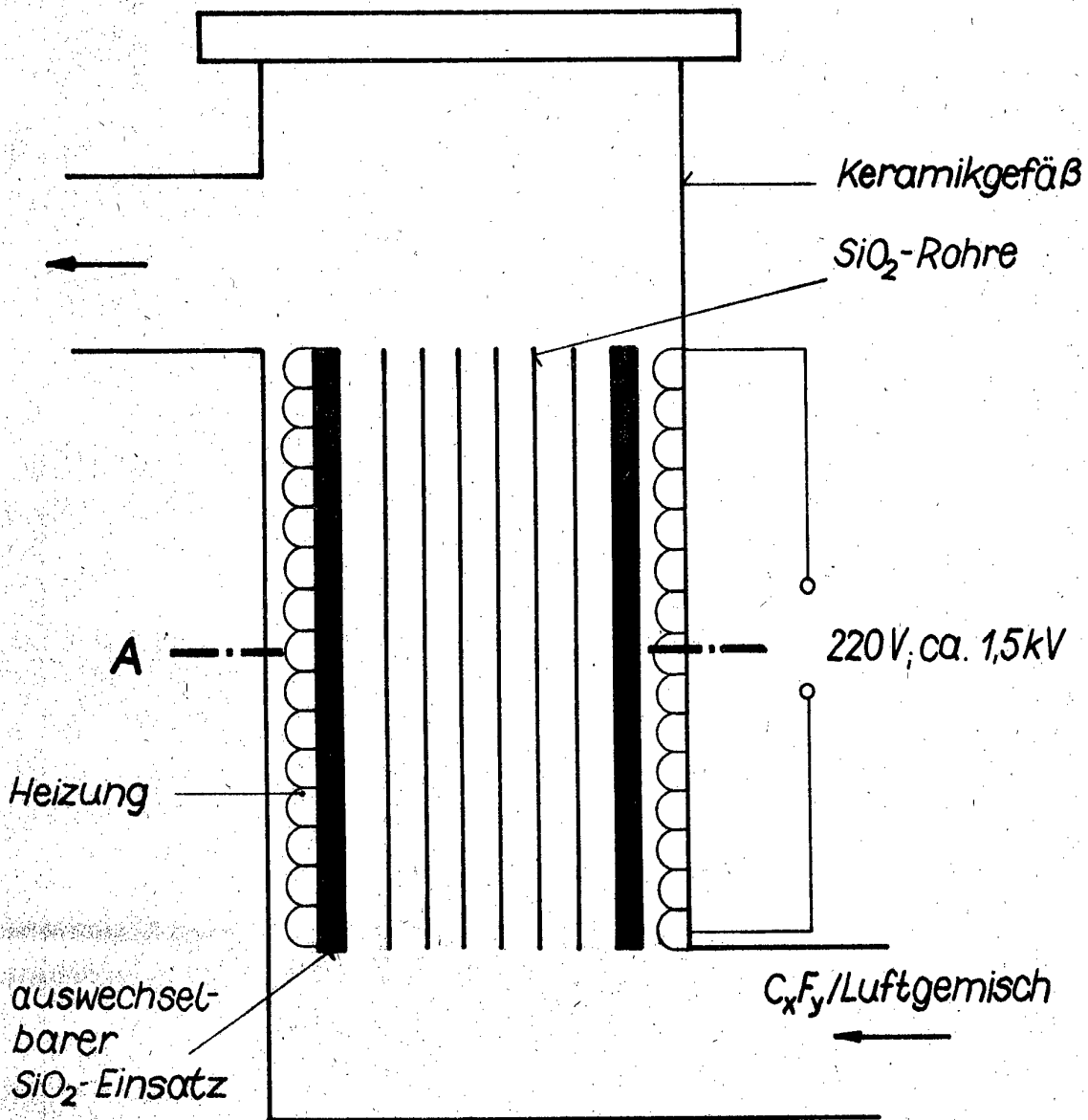
Länge von 30 cm und einen Innendurchmesser von 100 mm. Der Gasdurchsatz beträgt 21/h. Die Reduzierung des Anteils von ungesättigten C₃- und C₄-Verbindungen erfolgt zu mehr als 95%.

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Entgiftung von F-kohlenstoffhaltigen Gasen, insbesondere solcher aus Plasmaprozessen, die ungesättigte Verbindungen enthalten, unter Zuhilfenahme einer Feststoffreaktion, dadurch gekennzeichnet, daß eine Reaktion mit SiO_2 als Feststoff bei Normaldruck und einer Temperatur von mindestens 500°C herbeigeführt wird.
2. Verfahren nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktion der Abgase mit SiO_2 bei 700°C während einer Dauer von vorzugsweise 2 min durchgeführt wird.
3. Anordnung zur Durchführung des Verfahrens nach den Punkten 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Reaktor ein Strömungsrohr mit einer Oberfläche aus einem geeigneten Oxid ausgebildet ist.
4. Anordnung nach Punkt 3, dadurch gekennzeichnet, daß ein geleisteter Reaktoreinsatz aus dem betreffenden Oxid besteht.
5. Anordnung nach den Punkten 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Gesamtreaktor aus einer Anzahl parallel arbeitender Reaktoren aufgebaut ist.
6. Anordnung zur Durchführung des Verfahrens nach den Punkten 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß Mittel vorgesehen sind, den Feststoff im Abgasstrom zu verwirbeln.
7. Anordnung zur Durchführung des Verfahrens nach den Punkten 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß für den Ablauf der Reaktion ein abgeschlossenes Volumen vorgesehen ist, das Mittel für die jeweilige Zuführung des Abgases und für die Abführung des entgifteten Gases enthält.

8. Anordnung zur Entgiftung von F-kohlenstoffhaltigen Gasen, insbesondere solcher aus Plasmaprozessen, die ungesättigte F-kohlenstoffhaltige Verbindungen enthalten, unter Zuhilfenahme einer Feststoffreaktion, dadurch gekennzeichnet, daß der Feststoffreaktor mit einer Hydrolyseeinrichtung zur Vernichtung von SiF_4 , HF und COF_2 gekoppelt ist.
9. Anordnung nach Punkt 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Hydrolyseeinrichtung ein Laugengefäß, durch das das Reaktorgas strömt, darstellt.
10. Anordnung nach Punkt 8, dadurch gekennzeichnet, daß die anschließende Hydrolyse in H_2O -Dampf erfolgt.

Hierzu 1 Seite Zeichnungen



Schnitt A

