



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 602 01 973 T2 2006.03.02**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 353 742 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **602 01 973.7**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/GB02/00264**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **02 716 143.9**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 02/058824**

(86) PCT-Anmeldetag: **24.01.2002**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **01.08.2002**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **22.10.2003**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **17.11.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **02.03.2006**

(51) Int Cl.⁸: **B01D 53/68 (2006.01)**
B01D 53/86 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

0101769 24.01.2001 GB

(73) Patentinhaber:

Ineos Fluor Holdings Ltd., Runcorn, Cheshire, GB

(74) Vertreter:

Andrae Flach Haug, 81541 München

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LI, LU, MC, NL, PT, SE, TR**

(72) Erfinder:

**DRAPER, Lee Colin, Flintshire CH5 3HJ, GB;
SCOTT, John David, Nr Northwich, Cheshire CW8
2YQ, GB**

(54) Bezeichnung: **ZERSETZUNG VON FLUORHALTIGEN VERBINDUNGEN**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Diese Erfindung betrifft ein katalytisches Abreicherungsverfahren zur Zersetzung von einer oder mehreren fluorhaltigen Verbindung(en) in einer wäßrigen gasförmigen Mischung.

[0002] Fluorhaltige Verbindungen, wie beispielsweise Fluorkohlenwasserstoffe und Perfluorkohlenstoffe, werden als Nebenprodukte in einer Anzahl von unterschiedlichen industriellen Verfahren erzeugt.

[0003] Beispielsweise werden in der Halbleiterindustrie Perfluorkohlenstoffe als Reinigungs- und Ätzmittel im Verfahren der Wafer-Herstellung verwendet. Im Allgemeinen werden die Perfluorkohlenstoffe fragmentiert, um Fluorspezies zu erzeugen, die die Wafer-Oberfläche ätzen, wobei fluorhaltige Nebenprodukte, wie beispielsweise SiF_4 , erzeugt werden. Es werden jedoch nur etwa 20 bis 30% des Perfluorkohlenstoffgases tatsächlich in dem Verfahren verwendet. Die Fluorkohlenstoffe, die in dem Verfahren nicht genutzt werden, werden häufig in die Atmosphäre emittiert.

[0004] Die Aluminium-Verhütungs- und Verarbeitungsindustrie erzeugt ebenfalls große Mengen Perfluorkohlenstoffe. Diese Verfahren produzieren erhebliche Mengen an Perfluorkohlenstoffen, die in die Atmosphäre emittiert werden. Die überwiegend gebildeten Spezies sind Tetrafluormethan und Perfluoräthan.

[0005] Es wurde gezeigt, daß Perfluorkohlenstoffe zur globalen Erwärmung beitragen. Emissionen dieser Gase in die Atmosphäre sollten daher vermieden werden. Ein Weg, das zu erreichen, besteht darin, die Perfluorkohlenstoffe zu zerstören, um dadurch Produkte zu erzeugen, die umweltfreundlicher sind.

[0006] Es sind verschiedene Verfahren zur Wiedergewinnung und Abreicherung von Perfluorkohlenstoffen bekannt. Diese Verfahren beinhalten im Allgemeinen Technologien auf Verbrennungs-, katalytischer und auf Plasma-Basis. Wiedergewinnungstechniken umfassen im Allgemeinen Verfahren zur Solvatisierung, Membranverfahren und cryogene Destillationsverfahren. Verfahren zur Wiedergewinnung von Perfluorkohlenstoffen sind jedoch häufig nicht ökonomisch anwendbar, da die Abgasströme typischerweise verdünnt sind und typischerweise nur von 2 bis 3% Perfluorkohlenstoffe aufweisen.

[0007] US-A-6 077 482 beschreibt ein Verfahren zur Zersetzung von Organohalogenverbindungen wie beispielsweise Chlorfluorkohlenstoffen. Ein Katalysator, der Titanoxid und Wolframoxid umfaßt, wird mit den Organohalogenverbindungen bei einer Temperatur von 200 bis 500°C in Kontakt gebracht.

[0008] JP-A-10192653 beschreibt ein Verfahren, bei dem ein Gasstrom, der wenigstens eine Verbindung enthält, die ein Fluoratom und wenigstens zwei Kohlenstoffatome enthält, mit einem Katalysator in Kontakt gebracht wird, der Aluminiumoxid, Titanoxid, Siliciumoxid und Zirkoniumoxid enthält, und zwar in Gegenwart von Dampf bei einer Temperatur von 204 bis 427°C. Es wurde festgestellt, daß die Katalysatoraktivität aufgrund der Bildung von Aluminiumfluorid über die Zeit abnimmt.

[0009] EP-A-0885648 beschreibt ein Verfahren zur Zersetzung von Fluorverbindungen, daß das Inkontaktbringen eines Gasstroms, der die Fluorverbindungen enthält, mit einem aluminiumhaltigen Katalysator in Gegenwart von Dampf bei einer Temperatur von 200 bis 800°C umfaßt, um die Fluorverbindungen in Fluorwasserstoff umzuwandeln.

[0010] Bei diesem Verfahren wird eine naßalkalische Gaswäsche oder ein alkalischer Filter dazu verwendet, die Fluorwasserstoff-Nebenprodukte am Ende des Verfahrens zu entfernen.

[0011] Mit dem nassen Gaswaschverfahren sind jedoch eine Anzahl von Nachteilen verbunden. Beispielsweise kommt es rasch zu einer Korrosion der Leitungen und der Instrumente, die an dem Verfahren beteiligt sind. Ferner werden die Leitungen blockiert, da sich in diesen Kieselsäure bildet. Die Handhabung von wäßrigem Fluorwasserstoff weist auch eine Anzahl von damit zusammenhängenden Problemen auf, wie beispielsweise die Sicherheit, Neutralisation und Entsorgung. Es ist ferner nötig, sicherzustellen, daß Schwermetalle wie Kupfer und Wolfram aus den Flüssigkeiten der wäßrigen Waschsysteme entfernt werden, da diese ebenfalls umweltschädlich sind.

[0012] Die Verwendung von Aluminiumoxid als Katalysator zur Hydrolyse von Perfluorkohlenstoffen wurde ebenfalls untersucht. Es wurde festgestellt, daß Aluminiumoxid als Katalysator ineffizient ist, da die Hydrolysereaktion aufgrund der Umwandlung von Aluminiumoxid in Aluminiumtrifluorid inhibiert wird (vergleiche Catalytic control of emissions during semiconductor manufacture, Brown R., Rossin J. A., SIA Semicon wert 2000). Aluminiumtrifluorid wird durch eine Reaktion von Aluminiumoxid mit Fluorwasserstoff gebildet, der in der Hydrolysereaktion erzeugt wird.

[0013] Es besteht daher ein Bedarf nach einem verbesserten Verfahren zur Zersetzung von Perfluorkohlenstoffen in gasförmigen Produktströmen, das einfach, wirksam und industriell anwendbar ist.

[0014] Die vorliegende Erfindung schafft ein katalytisches Abreicherungsverfahren zur Zersetzung von einer oder mehreren fluorhaltigen Verbindungen in einer gasförmigen Mischung, die Wasserdampf ent-

hält.

[0015] Bei dem Verfahren der vorliegenden Erfindung werden zuerst fluorhaltige Spezies in der gasförmigen Mischung hydrolysiert und danach werden Fluorwasserstoff und andere fluorhaltige Spezies entfernt.

[0016] Das Verfahren der vorliegenden Erfindung ist ein zweistufiges Hydrothermalverfahren für einen Dampf, der eine oder mehrere fluorhaltige Verbindung(en) enthält. In der ersten Stufe werden die fluorhaltigen Verbindung(en) unter Verwendung eines Katalysators hydrolysiert, der ein Material auf Aluminiumbasis umfaßt, wodurch Fluorwasserstoff und Kohlenoxide gebildet werden. In der zweiten Stufe wird Fluorwasserstoff aus dem Produkt der ersten Stufe entfernt. Diese zweite Stufe wird unter Verwendung eines Feststoffs, der ein Material auf Aluminiumbasis, wie beispielsweise ein Aluminiumoxid, hydratisiertes Aluminiumoxid oder Aluminiumhydroxid enthaltendes Material, als Fluorwasserstoffabsorbens umfaßt, das als Katalysator der zweiten Stufe bezeichnet werden kann. Das in der ersten Stufe verwendete Material auf Aluminiumbasis wird, bevor es in der ersten Stufe verwendet wird, in der zweiten Stufe verwendet.

[0017] Das zweistufige Verfahren gewährleistet eine hohe Wirksamkeit der Zersetzung der fluorhaltigen Verbindungen, wobei Zersetzungswirkungsgrade von mehr als 99% erreicht werden können. Die Mengen an Fluorwasserstoffemission sind vernachlässigbar. Typischerweise beträgt der Wirkungsgrad der Absorption mehr als 99%. Damit beseitigt das erfindungsgemäße Verfahren das Erfordernis der Nachbehandlung mit einer wäßrigen Gaswäsche.

[0018] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird das zweistufige Verfahren der Erfindung wiederholt. Bei dieser Ausführungsform des Verfahrens umfaßt dieses mit anderen Worten eine Hydrolysestufe, dann eine Absorptionsstufe, an die sich eine weitere Hydrolysestufe und eine Absorptionsstufe anschließen. Das zweistufige Verfahren kann so oft wiederholt werden, wie erforderlich.

[0019] Gemäß einer anderen Ausführungsform der Erfindung wird wenigstens ein Teil des gasförmigen Produkts der zweiten Stufe (ii) des Verfahrens in die erste Stufe (i) zurückgeführt.

[0020] Gemäß einer anderen Ausführungsform kann die Perfluorkohlenstoffkonzentration in dem Eingangsstrom konzentriert werden, bevor dieser in das zweistufige Verfahren eingespeist wird. Das ermöglicht es, daß das Gasvolumen, das das Verfahren durchläuft, vermindert wird, was es ermöglicht, daß kleinere Verfahrensreaktoren bei einer höheren Energieeffizienz verwendet werden. Es kann eine

ganze Bandbreite von Technologien dazu verwendet werden, die Perfluorkohlenstoffkonzentration in dem Eingangsstrom zu konzentrieren, einschließlich einer Druckwechsel- oder Temperaturwechsel-Adsorption/Desorption, Membranen, Kondensation und einer Lösemittelextraktion der Perfluorkohlenstoffe aus dem zu behandelnden Gasstrom. In der Aluminium produzierenden Industrie kann die Verwendung von Zeolith-Absorbentien zum Abfangen und Konzentrieren eines sehr verdünnten CF_4 aus großen gasförmigen Abgasströmen besonders vorteilhaft sein, wenn sie mit dem erfindungsgemäßen zweistufigen Verfahren verwendet wird.

[0021] Das Verfahren der vorliegenden Erfindung kann bei niedrigeren Temperaturen durchgeführt werden als diejenigen, die in alternativen katalytischen und Verbrennungsverfahren zur Perfluorkohlenstoffanreicherung zur Anwendung kommen. Die Verwendung von niedrigeren Temperaturen ermöglicht es, die Bildung von NO_x -Nebenprodukten zu vermeiden.

[0022] Gemäß der vorliegenden Erfindung wird ein Verfahren zur Zersetzung und Entfernung einer oder mehrerer fluorhaltigen Verbindung(en) aus einer ersten gasförmigen Mischung geschaffen, die die eine oder die mehreren fluorhaltigen Verbindungen und Wasserdampf umfaßt, wobei das Verfahren die Schritte umfaßt (i) Inkontaktbringen der ersten gasförmigen Mischung mit einem Katalysator, der ein Material auf Aluminiumbasis umfaßt, um eine zweite gasförmige Mischung herzustellen, die Fluorwasserstoff und Kohlenoxide umfaßt; und (ii) Inkontaktbringen der zweiten Mischung mit einem Absorbens, das ein Material auf Aluminiumbasis umfaßt, um Fluorwasserstoff aus der zweiten gasförmigen Mischung zu entfernen und eine dritte gasförmige Mischung herzustellen, die im Wesentlichen frei von Fluorwasserstoff ist; wobei das in Stufe (i) verwendete Material auf Aluminiumbasis vorher in Stufe (ii) verwendet wurde.

[0023] Stufe (i) des Verfahrens ist eine Hydrolyseaktion. Es ist daher wesentlich, daß die erste gasförmige Mischung Wasserdampf umfaßt. Typischerweise ist die Zahl der Wasserstoffatome, die von dem Wasser geliefert werden, wenigstens gleich der Gesamtzahl an Fluoratomen, die von den fluorhaltigen Verbindungen geliefert werden, d. h. wenigstens eine stöchiometrische Menge an Wasser, um alle fluorhaltigen Verbindungen in Oxide und Fluorwasserstoff umzuwandeln.

[0024] Vorzugsweise ist der Wasseranteil, der dem Hydrolysat in Stufe (i) des Verfahrens zugeführt wird, ausreichend groß, um die Menge an fluorhaltigen Verbindungen in der ersten gasförmigen Mischung 1 mal bis 100 mal zu hydrolysieren. Stärker bevorzugt sollte die Menge an überschüssigem Was-

ser das 1,5 bis 40-fache, besonders bevorzugt das 2- bis 10-fache über den stöchiometrischen Anforderungen für eine vollständige Hydrolyse der fluorhaltigen Verbindung in der ersten gasförmigen Mischung beitragen.

[0025] Die fluorhaltigen Verbindungen, die unter Verwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens zersetzt werden können, schließen Fluorkohlenwasserstoffe und Perfluorkohlenstoffe ein, die gesättigt oder ungesättigt sein können. Die fluorhaltigen Verbindungen können auch andere Heteroatome wie beispielsweise Chlor enthalten.

[0026] Mit dem Begriff "Fluorkohlenwasserstoffe" meinen wir Verbindungen, die nur Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Fluoratom in ihrer Struktur enthalten. Mit dem Begriff "Perfluorkohlenstoffe" meinen wir Verbindungen, die nur Kohlenstoff und Fluor in ihrer Struktur enthalten.

[0027] Vorzugsweise weisen die fluorhaltigen Verbindungen wie Fluorkohlenwasserstoffe und Perfluorkohlenstoffe von 1 bis 12 Kohlenstoffatome auf, stärker bevorzugt von 1 bis 6 Kohlenstoffatome und noch stärker bevorzugt von 1 bis 4 Kohlenstoffatome. Typischerweise sind die fluorhaltigen Verbindungen geradkettige oder verzweigt-kettige oder cyclische organische Verbindungen.

[0028] Besonders bevorzugte Fluorkohlenwasserstoffe und Perfluorkohlenstoffe schließen ein Tetrafluormethan, Perfluorethan, Perfluorpropan, Octafluorbutan (beide Isomere), Pentafluorethan (R125), Difluormethan (R32) und Tetrafluorethan (R134a). Noch stärker bevorzugt ist die fluorhaltige Verbindung Tetrafluormethan oder Perfluorethan.

[0029] Geeignete Katalysatoren mit einem Material auf Aluminiumbasis zur Verwendung in der ersten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens schließen ein Aluminiumoxid (Tonerde), hydratisiertes Aluminiumoxid, Aluminiumhydroxid, Aluminiumoxyfluorid und Aluminiumfluorid.

[0030] Der Arbeitskatalysator weist typischerweise eine Oberfläche von 5 m²/g oder mehr auf, vorzugsweise von 10 m²/g oder mehr und stärker bevorzugt von 20 m²/g oder mehr. Es ist besonders bevorzugt, daß der Katalysator eine Oberfläche von 40 m²/g oder mehr aufweist. Da die Hydrolysebedingungen zu einem fortschreitenden Verlust an Oberfläche führen, weisen die bevorzugten Katalysatoren mit einem Material auf Aluminiumbasis eine Anfangsoberfläche von 5 m²/g oder mehr, besonders bevorzugt von 50 m²/g oder mehr auf. Die bevorzugten Katalysatoren mit einem Material auf Aluminiumbasis weisen auch eine hohe thermische Stabilität unter den Bedingungen der Hochtemperaturhydrolyse sowie in Gegenwart von Wasser und Fluorwasserstoffgasen auf.

[0031] Geeignete Absorbenzien mit einem Material auf Aluminiumbasis zur Verwendung in der zweiten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens schließen ein Aluminiumoxid (Tonerde), hydratisiertes Aluminiumoxid, Aluminiumhydroxid und Aluminiumoxyfluorid. Vorzugsweise weist das in der zweiten Stufe verwendete Absorbens eine hohe Oberfläche auf. Die Verwendung von Absorbenzien mit einer Oberfläche von wenigstens 50 m²/g ist bevorzugt. Beispielsweise kann Aluminiumoxid mit einer Oberfläche von 200 m²/g oder mehr verwendet werden. Es wird das gleiche Material auf Aluminiumbasis in der ersten Stufe und der zweiten Stufe verwendet. Genauer gesagt, wird das gleiche Material auf Aluminiumbasis in der zweiten Stufe verwendet, bevor es in der ersten Stufe verwendet wird. Mit anderen Worten ist es nicht wesentlich, daß das in der ersten Stufe verwendete Material auf Aluminiumbasis "frisch" ist, d. h. es kann bis zu einem gewissen Grade mit beispielsweise Fluorwasserstoff kontaminiert sein, oder es kann teilweise in Aluminiumfluorid umgewandelt sein.

[0032] Vorzugsweise besitzen die verwendeten Materialien auf Aluminiumbasis eine ausreichende thermische Stabilität, um in dem Hydrolysereaktor der Stufe (i) eine Oberfläche von 20 m²/g oder mehr zu behalten, und auf diese Weise nachhaltig hohe Niveaus der Fluorkohlenstoffzersetzung zu gewährleisten.

[0033] Das verwendete Material auf Aluminiumbasis kann vor der Verwendung einer Vorbehandlung unterzogen werden. Beispielsweise kann das Material auf Aluminiumbasis dadurch vorbehandelt werden, daß es thermischen oder hydrothermischen Behandlungen unterzogen wird. Eine hydrothermische Behandlung ist besonders günstig für Materialien auf Aluminiumbasis mit hohem Fluoridgehalten, da die Hochtemperatur-Dampfbehandlungen den Gehalt an Oberflächenoxiden erhöhen sowie die damit verknüpfte fluorchemische Hydrolyseaktivität des Materials auf Aluminiumbasis.

[0034] Dampf erhöht den Oxidanteil des Materials auf Aluminiumbasis und erhöht damit die Aktivität des Materials als Katalysator. Beispielsweise führt Dampf, der über einen Katalysator mit einem Material auf Aluminiumbasis geleitet wird, Oxide in die Struktur ein. Somit kann die Dampfbehandlung als Aktivierungsstufe betrachtet werden, die das Verhalten des Katalysators verbessert. Dampf kann auch dazu verwendet werden, einen vorher verwendeten Katalysator zu regenerieren. Zusätzlich kann Dampf dazu verwendet werden, einen stark fluorierten Katalysator rückzugewinnen und den Katalysator aus einem inaktivierten Zustand rückzugewinnen.

[0035] Während der Dampfbehandlung wird Wasserdampf durch das Katalysatorbett hindurchgeleitet. Das wird typischerweise bei einer Temperatur von

mehr als 500°C, vorzugsweise von 600 bis 800°C, durchgeführt. Die Dampfbehandlung dauert typischerweise von 1 bis 60 Minuten, vorzugsweise etwa 10 Minuten, bei 700 bis 750°C.

[0036] Stufe (i) des erfindungsgemäßen Verfahrens wird typischerweise bei einer Temperatur von 450°C oder mehr durchgeführt, und vorzugsweise bei einer Temperatur von 500 bis 1000°C, stärker bevorzugt bei einer Temperatur von 650 bis 800°C, beispielsweise bei etwa 700 bis 750°C.

[0037] Stufe (i) des erfindungsgemäßen Verfahrens kann bei atmosphärischem, unteratmosphärischem oder überatmosphärischem Druck durchgeführt werden. Vorzugsweise wird Stufe (i) bei Atmosphärendruck oder einem Druck, der geringfügig oberhalb oder unterhalb des Atmosphärendrucks liegt, durchgeführt.

[0038] Stufe (i) des Verfahrens erzeugt Fluorwasserstoff und Kohlenoxide. Der Betrieb der Einheiten bei unteratmosphärischem Druck vermindert das Risiko von gasförmigen Emissionen aus der Reaktionszone, die toxischen Fluorwasserstoff und Kohlenmonoxidgase enthält.

[0039] Typischerweise bewirkt Stufe (i) des erfindungsgemäßen Verfahrens eine 99%-ige Umwandlung der Perfluorkohlenstoffe und Perfluorkohlenwasserstoffe.

[0040] Hohe Anteile an Kohlenmonoxid können bei der Hydrolyse von Fluorkohlenwasserstoffen und höhermolekulargewichtigen Perfluorkohlenstoffen gebildet werden. Der ersten gasförmigen Mischung kann Luft zugesetzt werden, um den Anteil an gebildetem Kohlenmonoxid zu vermindern. Die Luft oxidiert das Kohlenmonoxid zu Kohlendioxid, das ohne weitere Behandlung in die Atmosphäre abgegeben werden kann.

[0041] Die Wirksamkeit von Stufe (i) des Verfahrens kann erhöht werden durch die Zugabe von Additiven zu dem Katalysator, der ein Material auf Aluminiumbasis aufweist. Geeignete Additive schließen ein die Metalle der Gruppen 4 bis 14 des Periodensystems der Elemente, und Verbindungen, die eines oder mehrere Metalle aus diesen Gruppen aufweisen. Diese verbessern die hydrothermale Stabilität von Aluminiumoxid und damit die Beibehaltung der Oberfläche im Hydrolysereaktor von Stufe (i). Zinkoxid ist ein Beispiel für einen nützlichen Aluminiumoxidstabilisator für das erfindungsgemäße Verfahren. Redoxmetalle innerhalb der obigen Gruppen erhöhen auch die Kohlenmonoxid-Oxidationsgrade in dem Verfahren. Eisen oder Eisenverbindungen sind bevorzugt. Beispielsweise können Oxide, Hydroxide oder hydratisierte Oxide von Eisen mit dem Katalysator vermischt werden, der ein Material auf Aluminiumbasis

umfaßt.

[0042] Die Bezugnahme auf die Gruppen 4 bis 14 des Periodensystems der Elemente bezieht sich auf die neue IUPAC-Version des Periodensystems der Elemente.

[0043] Beispielsweise können Zink oder eine Zinkverbindung wie beispielsweise Zinkoxid zu dem Katalysator zugegeben werden, um die Hydrolyse zu verbessern. Beispielsweise kann die Verwendung von Zink oder einer Zink enthaltenden Verbindung die Stabilität der Oberfläche erhöhen und auf diese Weise die Zeitdauer, über die der Katalysator aktiv ist. Eisen oder eine eisenhaltige Verbindung können zugesetzt werden, um den Grad der Kohlenmonoxid-Oxidation zu erhöhen. Geeignete eisenhaltige Verbindungen schließen ein Eisenoxide, wie beispielsweise Fe_2O_3 .

[0044] Ein besonders bevorzugter Katalysator umfaßt Zink und Fe_2O_3 auf einem Aluminiumoxifluorid-Träger. Ein anderer bevorzugter Katalysator umfaßt Zink auf einem Aluminiumoxidträger.

[0045] Ein anderer besonders bevorzugter Katalysator ist ein Katalysator auf Aluminiumbasis, der ein Aluminiumoxid, hydratisiertes Aluminiumoxid, Aluminiumhydroxid, Aluminiumoxifluorid oder Aluminiumfluorid mit einer Oberfläche von 50 m^2/g oder mehr und einem Porenvolumen von 0,3 cm^3/g oder mehr aufweist. Die Oberfläche des Katalysators ist in den Poren lokalisiert, die einen Durchmesser von 40 Å oder mehr, vorzugsweise 50 Å oder mehr aufweisen. Bevorzugte Katalysatoren auf Aluminiumoxidbasis weisen einen kombinierten Gehalt an Alkali- und Erdalkalimetall von weniger als 1 Gew.-%, stärker bevorzugt weniger als 0,5 Gew.-%, auf.

[0046] Wasserdampf kann in die erste gasförmige Mischung injiziert werden, um die Hydrolyse zu fördern.

[0047] Fluorwasserstoff wird dadurch aus der zweiten gasförmigen Mischung entfernt, daß man sie mit einem Absorbens in Kontakt bringt, das ein Material auf Aluminiumbasis umfaßt, wie beispielsweise Aluminiumoxid, hydratisiertes Aluminiumoxid, Aluminiumhydroxid oder Aluminiumoxifluorid. Materialien auf Aluminiumbasis mit niedrigen Siliciumoxidgehalten sind bevorzugt, da derartige Materialien die Menge an flüchtigen fluorhaltigen Siliciumverbindungen begrenzen, die in den Verfahrens-Abgasstrom gelangen.

[0048] Vorzugsweise wird die zweite gasförmige Mischung mit dem Absorbens, das ein Material auf Aluminiumbasis umfaßt, bei einer Temperatur von 500°C oder weniger, stärker bevorzugt von 400°C oder weniger und besonders bevorzugt bei einer Temperatur

von 275 bis 375°C, beispielsweise von 350°C, in Kontakt gebracht. Es ist bevorzugt, daß Stufe (ii) des Verfahrens bei einer Temperatur unterhalb der Temperatur durchgeführt wird, bei der Stufe (i) durchgeführt wird.

[0049] Die zweite Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens kann bei atmosphärischem, unteratmosphärischem oder überatmosphärischem Druck durchgeführt werden. Vorzugsweise wird die zweite Stufe bei atmosphärischem Druck oder einem Druck durchgeführt, der ein wenig oberhalb oder unterhalb des Atmosphärendrucks liegt. Vorzugsweise wird die zweite Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens bei dem gleichen Druck oder einem ähnlichen Druck wie die erste Stufe des Verfahrens durchgeführt.

[0050] In beiden Stufen (i) und (ii) des erfindungsgemäßen Verfahrens wird das gleiche Material auf Aluminiumbasis verwendet. Das in Stufe (ii) verwendete Material auf Aluminiumbasis wird auch als Material auf Aluminiumbasis für Stufe (i) verwendet. Das kann dadurch erreicht werden, daß man ein Bewegtbett verwendet, um das Material auf Aluminiumbasis aus der Reaktionszone für Stufe (ii) in die Reaktionszone für Stufe (i) zu bewegen. In diesem Beispiel bewegt sich das Bett in eine Richtung im Gegenstrom zum Gasstrom.

[0051] Gemäß einer alternativen Ausführungsform kann in Stufe (ii) des Verfahrens der Fluorwasserstoff aus der zweiten Mischung dadurch entfernt werden, daß man den Fluorwasserstoff unter Verwendung eines konventionellen alkalischen oder wäßrigen Gaswäschers entfernt.

[0052] Die Reaktions-Verweilzeit für jede Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens beträgt vorzugsweise bis zu etwa 40 Sekunden, vorzugsweise von 0,1 bis 10 Sekunden, und stärker bevorzugt von 0,2 bis 5 Sekunden unter den Reaktionsbedingungen.

[0053] Das erfindungsgemäße Verfahren kann eine dritte Stufe (iii) umfassen, in der in einer Vorbehandlungsstufe andere Materialien als fluorhaltige organische Materialien aus der gasförmigen Mischung entfernt werden können, bevor die erste gasförmige Mischung Stufe (i) unterzogen wird. Beispielsweise können andere fluorhaltige Verbindungen wie beispielsweise nicht-organische fluorhaltige Verbindungen, beispielsweise SiF_4 und WF_6 , entfernt werden. Diese Materialien können unter Anwendung von Verfahren entfernt werden, die auf dem Fachgebiet üblich sind, wie beispielsweise durch Verwendung von Wasser-Gaswäschern.

[0054] Alternativ können anorganische fluorhaltige Verbindungen aus einer gasförmigen Mischung, die diese Verbindungen und eine oder mehrere organische fluorhaltige Verbindungen enthält, dadurch ent-

fernt werden, daß man die gasförmige Mischung über ein Material auf Aluminiumbasis leitet. Geeignete Materialien auf Aluminiumbasis schließen die oben beschriebenen ein, beispielsweise Aluminiumoxid (Tonerde), hydratisiertes Aluminiumoxid, Aluminiumhydroxid, Aluminiumoxyfluorid und Aluminiumfluorid. Diese Materialien auf Aluminiumbasis können Additive enthalten, wie oben beschrieben wurde.

[0055] Die anorganischen fluorhaltigen Verbindungen können aus der ersten gasförmigen Mischung durch Hydrolyse zu einem Oxid oder Oxyfluorid entfernt werden, wobei die anorganische Verbindung auf einem Festkörper abgeschieden wird, der Aluminiumoxid, hydratisiertes Aluminiumoxid, Aluminiumhydroxid, Aluminiumoxyfluorid oder Aluminiumfluorid umfaßt. Die anorganische fluorhaltige Verbindung kann auf dem in Stufe (i) verwendeten Material auf Aluminiumbasis abgeschieden werden. Die anorganische fluorhaltige Verbindung wird typischerweise auf dem Material auf Aluminiumbasis bei einer Temperatur unterhalb 800°C abgeschieden, beispielsweise von 0 bis 500°C, und bei einer niedrigeren Temperatur als derjenigen, bei der Stufe (i) durchgeführt wird.

[0056] Die Stufe zur Entfernung der anorganischen fluorhaltigen Verbindungen wird vorzugsweise als Vorbehandlungsstufe in Kombination mit dem erfindungsgemäßen zweistufigen Verfahren verwendet. Somit stellt die vorliegende Erfindung auch ein dreistufiges Verfahren bereit, das eine Vorbehandlung der ersten gasförmigen Mischung zur Entfernung anorganischer fluorhaltiger Verbindungen umfaßt, gefolgt von dem oben beschriebenen zweistufigen Verfahren.

[0057] Vorzugsweise wird die Stufe zur Entfernung anorganischer fluorhaltiger Verbindungen bei einer Temperatur von 100 bis 800°C durchgeführt, stärker bevorzugt von 200 bis 500°C. Wenn dieses Verfahren in Kombination mit dem zweistufigen erfindungsgemäßen Verfahren durchgeführt wird, liegt die Temperatur, bei dem dieses Verfahren durchgeführt wird, typischerweise niedriger als die Temperatur, die in der ersten Stufe (i) des zweistufigen Verfahrens angewandt wird.

[0058] Die Reaktionszeit in Stufe (iii) beträgt vorzugsweise von 0,1 bis 30 Sekunden.

[0059] Die Stufe zur Entfernung anorganischer fluorhaltiger Verbindungen wird typischerweise bei atmosphärischem, unteratmosphärischem oder überatmosphärischem Druck durchgeführt. Vorzugsweise wird atmosphärischer Druck oder ein Druck geringfügig oberhalb oder unterhalb Atmosphärendruck angewandt. Wenn diese Stufe in Kombination mit dem oben beschriebenen zweistufigen Verfahren durchgeführt wird, wird diese Stufe (iii) vorzugsweise bei

dem gleichen oder einem ähnlichen Druck durchgeführt, wie er in der ersten Stufe des zweistufigen Verfahrens angewandt wird, stärker bevorzugt bei dem gleichen oder einem ähnlichen Druck, wie er in beiden Stufen des zweistufigen Verfahrens angewandt wird.

[0060] Wenn die Stufe (iii) zur Entfernung anorganischer fluorhaltiger Verbindungen in Kombination mit dem oben beschriebenen zweistufigen Verfahren durchgeführt wird, ist das in Stufe (iii) verwendete Material auf Aluminiumbasis vorzugsweise das gleiche, wie es in einer oder beiden der anderen zwei Stufen verwendet wird. Besonders bevorzugt wird in allen drei Stufen das gleiche Material auf Aluminiumbasis verwendet. In diesem Falle kann ein verbrauchtes Material auf Aluminiumbasis aus den Stufen (i) und (ii) in dem Verfahren zur Entfernung nicht-organischer fluorhaltiger Verbindungen verwendet werden.

[0061] Es ist bevorzugt, daß wenigstens eine Teilmenge des Gases, das aus Stufe (ii) des Verfahrens abgezogen wird, in die Reaktionszone für Stufe (i) und/oder Stufe (ii) zurückgeführt wird.

[0062] Die Apparatur, die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens verwendet werden kann, kann ein Bewegtbett eines Materials auf Aluminiumbasis nutzen, das sich im Gegenstrom zu dem Gasstrom bewegt. Vorzugsweise bewegt sich das Bewegtbett durch die Reaktionszonen für beiden Stufen des zweistufigen Verfahrens. Wenn auch die Stufe zur Entfernung anorganischer fluorhaltiger Verbindungen angewandt wird, bewegt sich das Bewegtbett vorzugsweise auch durch die Reaktionszone für diese Stufe. Somit läuft bei einer bevorzugten Ausführungsform das Material auf Aluminiumbasis anfänglich durch die Reaktionszone für die zweite Stufe (ii) des Verfahrens, und dann durch die Reaktionszone durch die erste Stufe (i) des Verfahrens und danach ggf. durch die Reaktionszone für die Stufe (iii) zur Entfernung anorganischer fluorhaltiger Verbindungen.

[0063] Es versteht sich, daß, wenn ein dreistufiges Verfahren angewandt wird, die Stufen (i) und (ii), wie oben beschrieben, wiederholt werden können. Auch wenn ein dreistufiges Verfahren angewandt wird, kann das gasförmige Produkt aus Stufe (ii) entweder in die Reaktionszone für Stufe (i) oder in die Reaktionszone für die Stufe (iii) zurückgeführt werden.

[0064] Ein Beispiel für eine geeignete Apparatur, in der das zweistufige erfindungsgemäße Verfahren durchgeführt werden kann, wird nunmehr anhand eines nicht einschränkenden Beispiels unter Bezugnahme auf [Fig. 1](#) beschrieben.

[0065] [Fig. 1](#) zeigt eine Apparatur, die für eine Verwendung in dem erfindungsgemäßen Verfahren ge-

eignet ist. Unter Anwendung der Apparatur von [Fig. 1](#) wird das gleiche Material auf Aluminiumbasis für beide Stufen (i) und (ii) des Verfahrens verwendet.

[0066] Die Apparatur (10) umfaßt erste und zweite Reaktionszonen, (12) und (14). Eine erste gasförmige Mischung, die eine oder mehrere fluorhaltige Verbindungen und Wasserdampf umfaßt, wird beim Einlaß (16) in die erste Reaktionszone (12) eingespeist. Die Mischung durchläuft die erste Reaktionszone (12) und dann die zweite Reaktionszone (14). Während die erste gasförmige Mischung in die Apparatur eingespeist wird, wird ein Katalysator, der ein Material auf Aluminiumbasis umfaßt, am Einlaß (18) in die zweite Reaktionszone (14) eingespeist. Die Richtung, in die das Material auf Aluminiumbasis strömt, ist derjenigen entgegengesetzt, in die die erste gasförmige Mischung strömt. Das Material auf Aluminiumbasis durchläuft die zweite Reaktionszone (14) und dann die erste Reaktionszone (12) und kontaktiert die erste gasförmige Mischung. Während die erste gasförmige Mischung die beiden Reaktionszonen durchläuft, kontaktiert sie das Material auf Aluminiumbasis, so daß fluorhaltige Spezies zersetzt und entfernt werden. In der ersten Reaktionszone werden die Fluorkohlenwasserstoffe und/oder Perfluorkohlenstoffe zersetzt. In der zweiten Reaktionszone wird der Fluorwasserstoff entfernt. Gas, das im wesentlichen frei von fluorhaltigen Spezies ist, verläßt die Apparatur (10) am Ausgang (20). Das verbrauchte Material auf Aluminiumbasis verläßt die Apparatur (10) am Ausgang (22).

[0067] Das verbrauchte Material auf Aluminiumbasis aus dem zweistufigen Verfahren oder dem Verfahren zur Entfernung nicht-organischer fluorhaltiger Verbindungen kann entweder wiederverarbeitet werden oder entsorgt werden. Es ist besonders bevorzugt, das Material auf Aluminiumbasis wiederzuverwenden, wenn das katalytische Abreicherungsverfahren in der Aluminiumindustrie verwendet wird, wo die zurückgeführten Materialien in die Verhüttungseinrichtungen eingespeist werden können.

[0068] Das Verfahren wird nur beispielhaft gezeigt, jedoch nicht eingeschränkt durch die beiden Beispiele, wobei nur die Beispiele 4 und 6 Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung sind.

Beispiel 1 – Stufe (i) des erfindungsgemäßen Verfahrens

[0069] Ein Hydrolysekatalysator, der ein Material auf Aluminiumbasis aufweist, wurde unter Verwendung von Aluminiumoxid mit einem Porenvolumen von mehr als 0,3 cm³/g und einer Oberfläche von mehr als 50 m²/g in Poren von mehr als 50 Å hergestellt. Das Aluminiumoxid wurde von Engelhard geliefert und wies die Code-Nr. Al-3996-R auf. Das Aluminiumoxid wies eine Oberfläche von 200 m²/g und ein

Porenvolumen von 0,75 cm³/g auf. Das Aluminiumoxid war so ausgewählt, daß es einen niedrigen Alkalimetallgehalt aufwies, wobei es einen Natriumgehalt von 0,01 Gew.-% aufwies.

[0070] Der auf diese Weise gebildete Aluminiumkatalysator wurde dann als Katalysator für ein Verfahren verwendet, das Stufe (i) des erfindungsgemäßen Verfahrens entspricht.

[0071] Das feste Extrudat wurde gebrochen und gesiebt, und lieferte Aluminiumoxidteilchen mit einer Teilchengröße von 0,5 bis 1,5 mm. Die Aluminiumoxidteilchen wurden in ein Inconel-Reaktionsrohr mit einem Innendurchmesser von 8 mm gepackt und in einem Rohrerhitzer angeordnet, um einen Reaktor gemäß Stufe (i) zu bilden. Das Aluminiumoxid wies eine Dichte des gepackten Bettes von 0,59 g/cm³ auf. Ein Stickstoffstrom wurde bei 20°C mit Wasser gesättigt und mit einem Strom von Kohlentetrafluorid kombiniert, um eine Gasmischung zu erzeugen, die 5000 ppm Kohlentetrafluorid in Volumina enthielt. Das Zuführverhältnis H₂O : CF₄ wurde als etwa 20000 : 5000 in Volumina geschätzt, was dem doppelten Wasserbedarf für die stöchiometrische Hydrolysereaktion von CF₄ zu CO₂ entsprach.

[0072] Die feuchte Stickstoff- und CF₄-Gasmischung wurde bei Atmosphärendruck über den Aluminiumoxidkatalysator geleitet, und der Reaktor der Stufe (i) wurde dann auf 700°C erhitzt. Die Kontaktzeit der Reaktionsmischung unter den Reaktionsbedingungen von 700°C betrug 4,4 Sekunden. Nach 12 Stunden Reaktion wurden die Anteile an CF₄, CO₂ und HF in dem Abgasstrom gemessen, und es wurde ein CF₄ Hydrolysewirkungsgrad von mehr als 90% errechnet. Nach den 12 Stunden der Reaktion waren weniger als 5% des HF-Hydrolyseprodukts auf dem Aluminiumoxidkatalysator der Stufe (i) absorbiert. Es wurde errechnet, daß der Katalysator in dem Hochdrucktemperatur-Hydrolysereaktor einen niedrigen HF-Absorptionswirkungsgrad aufwies, wobei weniger als 10% des Aluminiumoxidgehalts in AlF₃ umgewandelt wurden.

Beispiel 2 – Stufe (ii) des erfindungsgemäßen Verfahrens

[0073] Ein zweiter Inconel-Reaktor wurde mit 0,5 bis 1,5 mm-Teilchen von Engelhard Al-3996-R-Aluminiumoxid beschickt, um einen Reaktor für Stufe (ii) zu schaffen. Der Reaktor wurde auf 250°C erhitzt und mit der Abgasleitung des Stufe (i)-Reaktors von Beispiel 1 verbunden. Der Anteil an HF in den Gasen, die aus dem Reaktor der Stufe (ii) abgeleitet wurden, war gering, was anzeigt, daß der HF-Absorptionswirkungsgrad 99,4% betrug, wenn man eine Kontaktzeit von 1,2 Sekunden anwandte. Nach 15 Stunden Betrieb nahm die HF-Absorber-Wirksamkeit plötzlich ab, und nach 20 Stunden absorbierte das Absorbens

kein weiteres HF mehr. Es wurde errechnet, daß das Aluminiumoxid in der Absorptionsstufe einen hohen HF-Absorptionswirkungsgrad aufwies, wobei mehr als 60% des Aluminiumoxidgehalts in AlF₃ umgewandelt wurde.

Beispiel 3 – Stufe (ii) des erfindungsgemäßen Verfahrens

[0074] Das verbrauchte Absorbens wurde aus dem Reaktor der Stufe (ii) entfernt und durch eine identische frische Aluminiumoxidbeschickung aus Engelhard Al-3996-R-Aluminiumoxid ersetzt. Der Reaktor der Stufe (ii) wurde auf 150°C erhitzt und mit der Abgasleitung des bei 700°C betriebenen Reaktors der Stufe (i) verbunden, wie in Beispiel 1 beschrieben. Der CF₄-Hydrolyse-Wirkungsgrad des Reaktors der ersten Stufe blieb hoch, indem mehr als 90% des CF₄ in CO₂ und HF umgewandelt wurden. Es wurde festgestellt, daß der HF-Absorptions-Wirkungsgrad der Aluminiumoxidbeschickung von Stufe (ii) innerhalb der ersten 10 Reaktionsstunden 99,4% betrug, wenn man eine Kontaktzeit von 1,4 Sekunden anwandte. Nach 13 Betriebsstunden war das Aluminiumoxidbett von Stufe (ii) erschöpft und absorbierte keine nennenswerten zusätzlichen Mengen des in Stufe (i) erzeugten HF mehr. Das Aluminiumoxid in Stufe (ii) wurde zu 34% in AlF₃ umgewandelt.

Beispiel 4 – Stufen (i) und (ii) des erfindungsgemäßen Verfahrens

[0075] Die in Beispiel 3 verwendeten Reaktoren wurden entleert, und das erschöpfte Absorbens aus dem Reaktor der Stufe (ii) wurde in den Hydrolysereaktor der Stufe (i) gegeben. Die Absorbensbeschickung von Stufe (ii) wurde ersetzt, wobei man eine neue Charge an frischem Engelhard Al-3996-R-Aluminiumoxid verwendete. Die Temperatur des Reaktors der Stufe (i) wurde auf 750°C erhöht, und der Absorber der Stufe (ii) auf 250°C erhitzt, während man einen wassergesättigten Stickstoffstrom hindurchleitete, der 2500 ppm in Volumina CF₄ enthielt. Das H₂O : CF₄-Zuführverhältnis wurde als etwa 20000 : 2500 in Volumina abgeschätzt, was den vierfachen Wasserbedarf für eine stöchiometrische Hydrolysereaktion von CF₄ zu CO₂ darstellte. Die unter den Reaktionsbedingungen angewandten Kontaktzeiten waren 2,1 Sekunden in Stufe (i) und 4,2 Sekunden in Stufe (ii), wobei gleiche Feststoffvolumina in beiden Stufen des Verfahrens eingesetzt wurden. Nach 100 Betriebsstunden blieb der Wirkungsgrad der CF₄-Zersetzung bei mehr als 90%, wenn man das verbrauchte Aluminiumoxid-Absorbens aus der vorherigen Stufe verwendete. Es wurde festgestellt, daß der HF-Absorptionswirkungsgrad 99,6% betrug, bevor die HF-Absorptionskapazität erschöpft war. Es wurde festgestellt, daß die Aluminiumoxidbeschickung der Stufe (ii) in dieser Untersuchung zu 70% in AlF₃ umgewandelt worden war.

Beispiel 5 – Stufen (i) und (ii) des erfindungsgemäßen Verfahrens

[0076] Gleiche Massen an frischem Aluminiumoxidkatalysator, wie er genauer in Beispiel 1 beschrieben wurde, wurden den zwei Stufen des Verfahrens zugeführt. Der Reaktor der Stufe (i) wurde dann auf 750°C erhitzt, und der Reaktor der Stufe (ii) auf 350°C, während man einen mit Wasser gesättigten Stickstoffstrom, der 2000 ppm in Volumina CF₄ enthielt, hindurchleitete, wie in Beispiel 4 beschrieben wird. Die Kontaktzeit in der ersten Hydrolyse-Reaktionsstufe betrug 2,1 Sekunden, und die Kontaktzeit in der zweiten Stufe des HF-Absorbers betrug 3,5 Sekunden unter Reaktionsbedingungen. Der zweistufige CF₄-Zersetzungsprozeß wurde betrieben, bis das Aluminiumoxidabsorbens der zweiten Stufe erschöpft war, und in dem Abgas aus der zweiten Reaktionsstufe Hydrolyse-HF erschien. Das zweistufige Reaktorsystem wurde 92 Stunden betrieben und es wurde eine CF₄-Zersetzungswirksamkeit von mehr als 99,5% beibehalten. Der in dem Zweistufenverfahren absorbierte HF reichte aus, 66% des Aluminiumoxids der zweiten Stufe in AlF₃ umzuwandeln.

Beispiel 6 – Stufen (i) und (ii) des erfindungsgemäßen Verfahrens

[0077] Die beiden in Beispiel 5 verwendeten Reaktoren wurden entleert, und das verbrauchte Absorbens wurde in den Hydrolysereaktor von Stufe (i) überführt. Der Absorber von Stufe (ii) wurde wie in Beispiel 5 beschrieben mit frischem Aluminiumoxid beschickt. Der Reaktor der Stufe (i) wurde dann auf 750°C erhitzt, und der Reaktor der Stufe (ii) wurde auf 400°C erhitzt, während man einen mit Wasser gesättigten Stickstoffstrom hindurchleitete, der 2500 ppm in Volumina CF₄ enthielt, wie in Beispiel 4 beschrieben ist. Die Kontaktzeit in der ersten Stufe der Hydrolysereaktion betrug 2,1 Sekunden und die Kontaktzeit in dem HF-Absorber der zweiten Stufe betrug 3,2 Sekunden unter den Reaktionsbedingungen. Das zweistufige Reaktorsystem wurde 50 Stunden betrieben, und der CF₄ Zersetzungswirkungsgrad wurde über 99,0% gehalten. Der in dem Zweistufenverfahren absorbierte HF reichte nur aus, um 22% des Aluminiumoxids der zweiten Stufe in AlF₃ umzuwandeln.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Zersetzung und Entfernung einer oder mehrerer fluorhaltiger Verbindungen aus einer ersten gasförmigen Mischung, die die eine oder die mehreren fluorhaltigen Verbindungen und Wasserdampf umfaßt, wobei das Verfahren die Schritte umfaßt:

(i) Inkontaktbringen der ersten gasförmigen Mischung mit einem Katalysator, der ein Material auf Aluminiumbasis umfaßt, um eine zweite gasförmige Mischung herzustellen, die Fluorwasserstoff und

Kohlenoxide umfaßt; und

(ii) Inkontaktbringen der zweiten Mischung mit einem Absorbens, das ein Material auf Aluminiumbasis umfaßt, um Fluorwasserstoff aus der zweiten gasförmigen Mischung zu entfernen und eine dritte gasförmige Mischung herzustellen, die im Wesentlichen frei von Fluorwasserstoff ist;

wobei das in Stufe (i) verwendete Material auf Aluminiumbasis vorher in Stufe (ii) verwendet wurde.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei wenigstens eine der fluorhaltigen Verbindungen ein Fluorkohlenwasserstoff oder ein Perfluorkohlenstoff ist.

3. Verfahren nach Anspruch 2, wobei der Fluorkohlenwasserstoff oder der Perfluorkohlenstoff eine Kohlenstoffkettenlänge von 1 bis 4 aufweist.

4. Verfahren nach Anspruch 2 oder 3, wobei der Fluorkohlenwasserstoff oder Perfluorkohlenstoff Tetrafluormethan, Trifluormethan, Perfluorethan, Perfluorpropan, Octafluorbutan, Pentafluorethan, Difluormethan oder Tetrafluorethan ist.

5. Verfahren nach Anspruch 4, wobei der Perfluorkohlenstoff Tetrafluormethan oder Perfluorethan ist.

6. Verfahren nach irgendeinem der vorausgehenden Ansprüche, wobei das Material auf Aluminiumbasis ursprünglich Aluminiumoxid, hydratisiertes Aluminiumoxid, Aluminiumhydroxid oder Aluminiumoxyfluorid umfaßt.

7. Verfahren nach irgendeinem der vorausgehenden Ansprüche, wobei Stufe (i) bei einer Temperatur von 500 bis 1000°C durchgeführt wird.

8. Verfahren nach irgendeinem der vorausgehenden Ansprüche, wobei das Material auf Aluminiumbasis wenigstens ein Metall oder eine Verbindung eines Metalls in den Gruppen 4 bis 14 des Periodensystems umfaßt.

9. Verfahren nach irgendeinem der vorausgehenden Ansprüche, wobei Stufe (ii) bei einer Temperatur von 100°C bis 500°C und unterhalb der Temperatur von Stufe (i) durchgeführt wird.

10. Verfahren nach irgendeinem der vorausgehenden Ansprüche, wobei ein Bewegtbett das Material auf Aluminiumbasis aus der Reaktionszone für Stufe (ii) in der Reaktionszone für Stufe (i) in Gegenstromrichtung zum Gasstrom bewegt.

11. Verfahren nach irgendeinem der vorausgehenden Ansprüche, wobei die Gasverweilzeit in jeder Stufe des Verfahrens von 0,1 bis 40 s beträgt.

12. Verfahren nach irgendeinem der vorausge-

henden Ansprüche, das außerdem eine Stufe (iii) umfaßt, bei der wenigstens eine anorganische fluorhaltige Verbindung dadurch aus der ersten Gas Mischung entfernt wird, daß man sie auf einem Feststoff abscheidet, der ein Material auf Aluminiumbasis umfaßt.

13. Verfahren nach Anspruch 12, wobei der in Stufe (iii) verwendete Feststoff Aluminiumoxid, hydratisiertes Aluminiumoxid, Aluminiumhydroxid, Aluminiumoxyfluorid oder Aluminiumfluorid umfaßt.

14. Verfahren nach Anspruch 12 oder 13, wobei Stufe (iii) bei einer Temperatur von 0 bis 800°C durchgeführt wird und die Reaktions-Verweilzeit von 0,1 bis 30 s beträgt.

15. Verfahren nach irgendeinem der vorausgehenden Ansprüche, wobei der in Stufe (iii) verwendete Feststoff vorher in Stufe (i) verwendet wurde.

16. Verfahren nach Anspruch 15, wobei Stufe (iii) bei einer Temperatur von 0 bis 500°C und bei einer niedrigeren Temperatur als diejenige, bei der Stufe (i) durchgeführt wird, durchgeführt werden.

17. Verfahren nach Anspruch 16, wobei ein Bewegungsbett das Material auf Aluminiumbasis aus der Reaktionszone für Stufe (ii) in die Reaktionszone für Stufe (i) und dann in die Reaktionszone für Stufe (iii) bewegt.

18. Verfahren nach irgendeinem der vorausgehenden Ansprüche, wobei das Material auf Aluminiumbasis durch Behandlung mit Dampf aktiviert oder reaktiviert wird.

19. Verfahren nach irgendeinem der vorausgehenden Ansprüche, wobei wenigstens ein Anteil des Gases, das aus Stufe (ii) abgezogen wird, in die Reaktionszone für Stufe (i) und/oder Stufe (iii) zurückgeführt wird.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

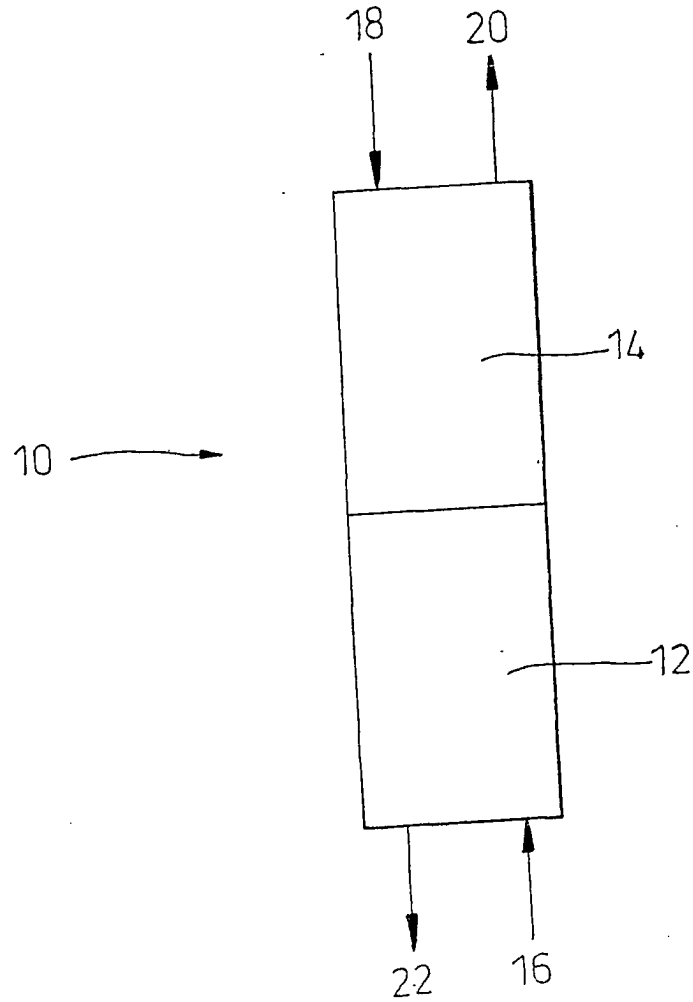


Fig. 1