



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 603 17 199 T2** 2008.08.14

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 515 930 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **603 17 199.0**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US03/19913**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **03 762 008.5**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2004/002929**

(86) PCT-Anmeldetag: **25.06.2003**

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: **08.01.2004**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **23.03.2005**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **31.10.2007**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **14.08.2008**

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: **C07C 17/26** (2006.01)

**C07C 17/269** (2006.01)

**C07C 21/18** (2006.01)

(30) Unionspriorität:

**391915 P      26.06.2002      US**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**DE, FR, GB, IT**

(73) Patentinhaber:

**E.I. DuPont de Nemours and Co., Wilmington, Del.,  
US**

(72) Erfinder:

**BARNES, John James, Hockessin, DE 19707, US;  
KELCH, Kenneth Paul, Washington, WV 26181,  
US; SANDBROOK, Thomas D., Mineral Wells, WV  
26150, US; VAN BRAMER, David John, Belpre, OH  
45714, US**

(74) Vertreter:

**derzeit kein Vertreter bestellt**

(54) Bezeichnung: **SYNTHESE VON HEXAFLUORPROPYLEN**

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).

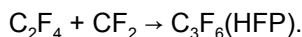
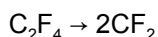
Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

**Beschreibung****HINTERGRUND DER ERFINDUNG****1. GEBIET DER ERFINDUNG**

**[0001]** Die Erfindung betrifft die Synthese von Hexafluorpropylen aus Tetrafluorethylen.

**2. BESCHREIBUNG DES STANDS DER TECHNIK**

**[0002]** Hexafluorpropylen (HPF) ist ein allgemein bekanntes Fluorpolymer, das für die Copolymerisation mit anderen Fluorpolymeren unter Bildung von Fluorpolymeren, wie beispielsweise Tetrafluoroethylen (TFE)/HFP-Copolymer, das als FEP bekannt ist, geeignet ist. Das Hauptverfahren zum Herstellen von HFP besteht aus der Pyrolyse von TFE. Diese Pyrolysereaktion ist in der US-Patentschrift 2758138 wie folgt offenbart:



**[0003]** Wie in '138 offenbart, wird die Pyrolysereaktion durch Einspeisen von TFE in eine Reaktionszone, die als Reaktionsröhre beschrieben ist, bei einer Temperatur von 750°C bis 900°C und mit einer gewissen Einspeiserate und unter Bedingungen von reduziertem Druck durchgeführt, um eine Ausbeute von mehr als 75% zu erhalten. Der Röhrenreaktor besteht aus Legierungsstahl oder einem anderen gegen hohe Temperaturen widerstandsfähigen Material, oder ist damit ausgekleidet, das im Wesentlichen den Reaktionsprodukten gegenüber inert ist. In den Beispielen wird eine kleine Reaktionsröhre aus Edelstahl mit einem Durchmesser von 3/8 Zoll (0,95 cm) eingesetzt. In einer früheren Offenbarung, nämlich W. T. Miller, Jr., „Preparation and Technology of Fluorine and Organic Fluorine Compounds (Herstellung und Technologie von Fluor und organischen Fluorverbindungen)“, National Nuclear Energy Series, VII-I, Kapitel 32 (Seite 567–685) wird die Pyrolyse von TFE mit Hilfe einer Nickeldröhre eines Innendurchmessers von 2,5 cm und durch Erhitzen einer Länge von 12 Zoll (30,5 cm) entlang auf eine Temperatur von 435–750°C (Seite 592) durchgeführt. Die US-Patentschrift 2970176 offenbart das Durchführen der TFE-Pyrolysereaktion bei einer Temperatur von 700°C bis 900°C, wobei jedoch Perfluorolefine, die höhersiedend sind als TFE, gleichzeitig in die Reaktorröhre eingespeist werden. Die Reaktorröhre ist ein Edelstahlrohr eines Durchmessers von einem 1/2 Zoll und einer Länge von 15 Fuß, das in Schleifen (spiralenförmiger Wicklung) angeordnet ist. Auf diese Patente folgt die US-Patentschrift 3446856, die das Durchführen der gleichen Pyrolysereaktion, jedoch bei Luftdruck, wahlweise in Gegenwart von Octafluorocyclobutan durch Zugeben von überhitztem

Dampf zu der Reaktionszone offenbart. In diesem Patent wird die Tatsache anerkannt, dass Edelstahl den Reaktionsprodukten gegenüber nicht ausreichend inert ist und es wird daher ein 22,5 mm langer Röhrenreaktor aus Quarzglas eingesetzt. Leider ist Quarzglas für das Herstellen eines Röhrenreaktors kommerzieller Größe, der typischerweise eine Länge von 50 Fuß (15,24 m) übersteigt und einen Nenninnendurchmesser von 3/4 Zoll (1,9 cm) aufweist, nicht geeignet; derartige Reaktoren bestehen aus Rohren mit einem Außendurchmesser von 1,05 Zoll (2,67 cm) und einem Innendurchmesser von 0,824 Zoll (Sch 40) oder 0,752 Zoll (Sch 80), was jeweils Innendurchmessern von 2,09 cm bzw. 1,88 cm entspricht. Ein derartiger, aus Quarzglas bestehender Reaktor ist zwar für Laborarbeiten geeignet, jedoch zu empfindlich, um als Konstruktionsmaterial für lange kommerzielle Reaktoren verwendet zu werden, insbesondere dann, wenn Wickeln derselben erwünscht ist, um den Anlagenraum, der von dem Reaktor eingenommen wird, zu minimieren.

**[0004]** Die US-Patentschrift 3873630 offenbart die Pyrolyse von TFE zu HFP mit Hilfe von CO<sub>2</sub> als Miteinspeisung, wobei der Röhrenreaktor aus Inconel® 600-Legierung (Nickel-Chrom-(mindestens 13 Gew.-%)Legierung mit einer geringen Menge Silicium und möglicherweise Eisen) besteht. Inconel® 600 ist zum Konstruktionsmaterial der Wahl für den Röhrenreaktor bei der TFE-Pyrolysereaktion geworden, weil er unter Pyrolysereaktionsbedingungen relativ inert ist, wenn er bei Temperaturen von nicht mehr als 825°C betrieben wird. Von der Tatsache abgesehen, dass sie inert sind, können aus der Legierung gefertigte Röhren Ende-zu-Ende verschweißt werden, so dass sie unter Bildung von Reaktoren kommerzieller Größe gewickelt werden können.

**[0005]** Es hat sich erwiesen, dass das Betreiben des aus Inconel® 600-Legierung bestehenden Reaktors bei Temperaturen von über 825°C, z. B. bei 830°C, die Zeitmenge, während der die Pyrolysereaktion durchgeführt werden kann, bevor der Reaktor zur Reparatur stillgelegt werden muss, wesentlich reduziert wird. Bei einer höheren Betriebs-(Pyrolyse-)Temperatur treten Risse in der Wand des Reaktors auf, die sich durch die gesamte Dicke der Reaktorwand hindurch erstrecken. Die Bildung dieser Risse erfolgt während des Betriebes des Reaktors und kommt manchmal gleichzeitig mit einem Betriebsvorfall vor, der eine plötzliche Erhöhung der auf den Reaktor aufgebrachten Beanspruchung verursacht, wie es bei einer plötzlichen Änderung in der Reaktanden-zuspeisung zum Reaktor, einer plötzlichen Temperaturveränderung und/oder einer mechanischen Störung erfolgt, die durch ein Verschieben des Reaktors verursacht wird. Diese Bildung von einem oder mehreren Rissen in der Reaktorwand erlaubt es Reaktionsprodukten aus der Seite des Reaktors, statt aus dem Ausgangsende des Reaktors zum Trennen und

der Gewinnung des HFP, von unreaktiertem TFE und der Behandlung von unerwünschten Reaktionsprodukten wie beispielsweise Perfluorisobutylen,  $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{CF}_2$  (PFIB), das toxisch ist, zu entweichen. Das Betreiben des Reaktors bei einer Temperatur von nicht höher als  $825^\circ\text{C}$  unter Bereitstellung langer HFP-Produktionsläufe zwischen Stilllegungen des Reaktors hat den Nachteil eines Produktivitätsverlusts, d. h. es wird weniger HFP durch den Reaktor hergestellt.

#### KURZE ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

**[0006]** Die vorliegende Erfindung involviert zuerst die Entdeckung der nicht offensichtlichen Quelle des Problems (Rissbildung in der Wand des aus Inconel® 600-Legierung bestehenden Röhrenreaktors) und dann die Lösung des Problems.

**[0007]** Man könnte vermuten, dass die Bildung der Risse in der Reaktorwand Säuren, wie HCl oder HF oder korrosivem Fluor- $(\text{F}_2)$  Gas zuzuschreiben wäre, diese korrosiven Materialien liegen jedoch in dem Reaktor unter den Bedingungen der Pyrolysereaktion nicht vor. Sollte die Zusp eisung zum Reaktor Wasserstoff, entweder als Wasserstoffgas oder als Komponente einer Zusp eiserverbindung, die pyrolysiert wird, enthalten, so würde bei der Reaktion eine Säure gebildet werden. Beispielsweise könnte, wenn die Zusp eisung Chlordifluormethan,  $\text{CF}_2\text{HCl}$  (FC-22) enthielte oder daraus bestünde, ein Mol HCl für jedes Mol  $\text{CF}_2\text{HCl}$ , das zum Reaktionsprodukt umgewandelt wird, gebildet werden. Die TFE-Einspeisung bei der Pyrolysereaktion, die das HFP bildet, enthält keinen Wasserstoff. Wie durch die oben beschriebene  $\text{TFE} \rightarrow \text{HFP}$ -Reaktionsfolge angegeben, zersetzt die Pyrolyse des TFE die TFE-Einspeisung zu  $\text{CF}_2$  und dieses  $\text{CF}_2$  addiert sich dem TFE unter Bildung von HFP und einer geringen Menge PFIB-Nebenprodukt an, d. h. es wird kein(e) H-säure oder  $\text{F}_2$  bei der Reaktion gebildet.

**[0008]** Eine Untersuchung eines Risses in dem aus Inconel® 600-Legierung bestehenden Reaktor brachte ans Licht, dass das Versagen der Wand einem Sprödbbruch glich, der von der duktilen Legierung nicht zu erwarten war. Die Dicke der Wand in dem Bruchbereich war etwa die gleiche wie die ursprüngliche Wanddicke.

**[0009]** Photomikrographien (31X) des Querschnitts der Reaktorwand an der Stelle des Versagens brachten die intergranuläre Mikrostruktur der zerfallenden Legierung, d. h. das Vorliegen von Diskontinuitäten in Form kleiner Risse zwischen Legierungskörnern zum Vorschein, anstatt dass diese Körner das Aussehen einer kontinuierlichen festen Masse aufweisen. Einfach ausgedrückt, wiesen die Korngrenzen in der Mikrostruktur eine Trennung auf. Diese Trennungen sahen wie kleine (Mikro-)Risse zwischen Legierungs-

körner aus und waren so miteinander verbunden, dass sie sich durch die gesamte Dicke der Wand hindurch erstreckten, was zum Versagen der Wand durch Rissbildung führte. Die Photomikrographien brachten auch das Vorliegen von Porosität in der Legierungsmikrostruktur zum Vorschein, die in den vom Riss entfernten Wandbereichen nicht sichtbar war. Das Vorliegen der Mikrorisse und Poren in der Reaktorwand war an und in der Nähe der Innenfläche des Reaktors größer als an oder in der Nähe der Außenfläche.

**[0010]** Eine Rasterelektronenmikroskopie (400X) der Reaktorwand an der Stelle des Versagens brachte das Vorliegen winziger weißer Ablagerungen, die in den Rissen zwischen Legierungskörnern vorlagen, zum Vorschein. Die Röntgen-(EDXA-)Analyse dieser weißen Ablagerungen brachte zum Vorschein, dass sie im Vergleich mit dem Chromgehalt der Legierungskörner reich an Chrom waren.

**[0011]** Als Teil der vorliegenden Erfindung ist entdeckt worden, dass trotz der Tatsache, dass weder H-Säure (HF) noch  $\text{F}_2$  während der Pyrolysereaktion vorliegt, Chromfluorid innerhalb der Dicke der Reaktorwand gebildet wird, wobei das Chrom aus dem Chromgehalt der Inconel® 600-Legierung stammt und das Fluor auf irgendeine Weise aus der Pyrolysereaktion stammt, obwohl die Kohlenstoff-Fluor-Bindungen in dem Reaktand und die Reaktionsprodukte bei der Pyrolysetemperatur hitzebeständig sind. Dieses Chromfluorid stammt aus der intergranulären Korrosion innerhalb der Mikrostruktur der Legierung, d. h. sie bildet die oben beschriebenen Mikrorisse. Es ist des Weiteren entdeckt worden, dass dieses Chromfluorid sowohl  $\text{CrF}_2$  als auch  $\text{CrF}_3$  umfasst. Chromfluorid, gleichgültig, ob es sich um  $\text{CrF}_2$  oder  $\text{CrF}_3$  handelt, besitzt jeweils einen Schmelzpunkt von über etwa  $900^\circ\text{C}$  bzw. etwa  $1400^\circ\text{C}$ , der im Allgemeinen höher liegt als die Pyrolysetemperatur. Die Kombination dieser Chromverbindungen bildet jedoch ein niedrigschmelzendes Eutektikum von  $831 \pm 5^\circ\text{C}$ . So wird, sollte die Pyrolyse die Temperatur dieses Eutektikums erreichen, im aus Inconel 600®-Legierung bestehenden Reaktor geschmolzenes Chromfluorid ( $\text{CrF}_2/\text{CrF}_3$ ) gebildet. Die Bildung dieses geschmolzenen Materials beschleunigt die intergranuläre Korrosion (Mikrorisse) innerhalb der Reaktorwanddicke, wodurch die Struktur geschwächt wird, die schließlich bricht, wenn sie einer ausreichenden Beanspruchung unterworfen wird. Diese intergranuläre Korrosion verursacht auch die Bildung von Poren innerhalb der Wanddicke, die eine weitere Schwächung der Reaktorwand verursacht.

**[0012]** Die vorliegende Erfindung löst das Reaktor-korrosionsproblem durch das Verfahren des Pyrolysierens von TFE zu HFP in einer Reaktionszone, die mit mechanisch geträgertem (a) Nickel oder (b) Nickellegierung, die bis zu 8 Gew.-% Chrom enthält,

ausgekleidet ist. Mit „mechanisch geträgert“ ist gemeint, dass der Ni oder die Ni-Legierung in Form einer Auskleidung eines Röhrenreaktors vorliegt, der aus einem hitzefesten Material wie Inconel® 600-Legierung hergestellt ist. Die Ni-Auskleidung wird deshalb bevorzugt, weil sie der Pyrolysereaktion gegenüber inerte ist, da keine signifikante Menge Cr in der Auskleidung vorliegt und eine derartige Auskleidung das hitzebeständige Trägermaterial, das die Auskleidung trägt, vor der Pyrolysereaktion schützt, wodurch das Reaktionsträgheitserfordernis für das Trägermaterial (den mechanischen Träger für die Auskleidung) weniger kritisch ist. Trotzdem ist die Nickellegierung (b) zehnmal inerte als die mindestens 13 Gew.-% Chrom enthaltende Inconel® 600-Legierung. Der mechanische Träger der Auskleidungen (a) und (b) ist deshalb erforderlich, weil diese Konstruktionsmaterialien der Auskleidung bei den erhöhten Temperaturen der Pyrolysereaktion eine ungenügende Festigkeit aufweisen. Während dieser Mangel an Festigkeit in einem kleinen geraden Laborröhrenreaktor, der nur für kurze Betriebszeiten betrieben wird, eventuell akzeptabel ist, ist er in großen Reaktoren, insbesondere denjenigen, die aus geraden Röhren zur Raumreduzierung zu einer spiralförmigen Schleife geformt worden sind und die zu verschiedenen Zeiten während ihrer langen Betriebsperioden den Beanspruchungen von thermischem und mechanischem Schock unterliegen, nicht akzeptabel. Wenn eine Auskleidungsröhre (a) oder eine Auskleidung (b) als solche aus einer geraden Röhre zu einer spiralförmigen Schleife ohne Verlust an Integrität (Rissbildung) geformt werden kann, so können derartige Auskleidungsmaterialien nicht als solche bei der Pyrolysereaktion ohne Verlust an Integrität eingesetzt werden. Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht es, die Pyrolysereaktion bei Temperaturen über 825°C für längere Zeitspannen ohne Rissbildung in der Reaktorwand durchzuführen und dadurch die Produktion von HFP sowohl vom Standpunkt des Herstellens von mehr HFP pro Arbeitszeiteinheit als auch des Vermeidens von Produktionsverlusten durch Stilllegen des Reaktors durchzuführen.

**[0013]** Die US-Patenschrift 2394581 offenbart die Verwendung eines Nickelröhrenreaktors einer Länge von 18 Zoll bei der Pyrolyse von Polytetrafluorethylen zu HPF (falsch als Hexafluorocyclopropan identifiziert, aber später richtig in dem neuerteilten Patent 23425 identifiziert), der Nickelreaktor ist jedoch mit Platin ausgekleidet.

#### GENAUE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

**[0014]** Die Zusp eisung zur Reaktionszone enthält keinen Wasserstoff, d. h. weder Wasserstoff noch irgendeine Verbindung, die Wasserstoff enthält, wird zusammen mit der TFE-Eisp eisung in die Reaktionszone eingespeist. Die Reaktionszone ist auch von Sauerstoff frei, weil die Ni-Auskleidung bei den Pyro-

lysetemperaturen zur Oxidation neigt.

**[0015]** Die Reaktionszone wird durch die Innenfläche Auskleidung (a) oder (b) des Röhrenreaktors definiert. Die Querschnittsgestalt der Röhre, die den Reaktor bildet, wird gewöhnlich rund (kreisförmig) sein, kann jedoch in Form anderer ringförmiger Querschnitte, wie elliptisch, vorliegen. Die Größe der Reaktionszone wird mindestens der Durchmesser und die Längen sein, die oben für Röhrenreaktoren kommerzieller Größe angegeben sind. Derartige Röhrenreaktoren weisen ein Verhältnis von (innerer) Oberfläche zu Volumen von mindestens 5 Zoll<sup>-1</sup> (2 cm<sup>-1</sup>) auf. Noch spezifischer wird das Volumen der Reaktionszone, d. h. das Volumen des Röhrenreaktors im Allgemeinen mindestens 0,04 m<sup>3</sup> und noch öfters mindestens 0,2 m<sup>3</sup> sein, und der Röhrenreaktor kann eine derartige Länge aufweisen, dass zur Raumeinsparung er in Form einer spiralförmigen Wicklung vorliegen könnte. Typischerweise wird eine derartige Wicklung aus geraden Röhrenlängen durch Biegen zur Wicklungsgestalt und Ende-an-Ende Zusammenschweißen der gewickelten Gestalten unter Bilden der Spirale unter Zuhilfenahme von Ni oder der oben beschriebenen Ni-Legierung (b) gebildet, um die Möglichkeit zu reduzieren, dass die Schweißnaht die Angriffsstelle durch die Pyrolysereaktion ist. Der spiralförmige Röhrenreaktor bildet natürlich eine spiralförmige Reaktionszone (die mit Ni oder der Ni-Legierung ausgekleidet ist).

**[0016]** Der mechanische Träger für die Auskleidung (a) oder (b) kann beispielsweise eine vorgeformte äußere Röhre, in der die Auskleidung gebildet ist, eine äußere Röhre, die gleichzeitig mit der Auskleidung gebildet wird, ein vorgeformte Auskleidung und äußere Trägerröhren, die zusammengesteckt und dann aneinander befestigt werden, oder eine Röhre sein, die auf der Außenfläche der vorgeformten röhrenförmigen Auskleidung gebildet wird. Die Dicke der Auskleidung (a) oder (b) hängt von ihrem Bildungsverfahren ab. Ein inniger Kontakt zwischen der Auskleidung und der Trägerröhre ist für die effizienteste Übertragung extern aufgebrachter Hitze durch die Wanddicke des Röhrenreaktors hindurch wünschenswert. Beispielsweise kann die Auskleidung auf der Innenfläche der mechanischen Trägerröhre durch Plattieren durch herkömmliche Mittel gebildet werden. Dickere Ni-Auskleidungen können durch Koextrusion der Ni-Auskleidung und der Trägerröhre gebildet werden. Ist der innige Kontakt zwischen der Auskleidung und der Trägerröhre weniger erwünscht, d. h. die Auskleidung und die Trägerröhre bewegen sich bei der Wickelarbeit nicht zusammen, so kann die Auskleidung an die Trägerröhre an deren Enden angeschweißt werden. Zusätzliche Verfahren für das Erreichen dieses innigen Kontakts sind das explosive Plattieren und die hydrodynamische Dehnung. Die Schweißüberlagerungsmethode kann ebenfalls angewendet werden, wobei die Trägerröhre über der

Außenfläche der vorgeformten Röhre des Auskleidungsmaterials durch Schweißen eines kontinuierlichen Streifens des Trägermetalls an die Außenfläche der Auskleidungsröhre, während der Metallstreifen im Stoßverhältnis um die Außenfläche der Auskleidungsröhre gewunden wird, wie in der US-Patenschrift 6013890 offenbart, gebildet wird. Während die Auskleidungen aneinanderstoßenden Röhrenenden mit Hilfe der Auskleidungsmaterialien (a) oder (b) als Schweißmaterial aneinandergeschweißt werden, wird die Trägerröhre Ende-an-Ende mit Hilfe eines ähnlichen oder gleichen Materials geschweißt wie das Konstruktionsmaterial der Trägerröhre. Die Dicke der Auskleidung wird durch Abschätzen der Korrosionsrate bestimmt, und die Dicke des Trägermaterials wird durch Abschätzen der Festigkeit bestimmt, die erforderlich wäre, um den Beanspruchungen zu widerstehen, von denen angenommen wird, dass der Reaktor sie bei der Installation, dem Betrieb und der Reparatur des Reaktors erfährt. Im Allgemeinen beträgt die Dicke der Auskleidung mindestens 0,001 Zoll (0,0025 cm) und bevorzugt mindestens 0,030 Zoll (0,076 cm) und noch bevorzugter mindestens 0,060 Zoll (0,152 cm) und sie kann bis zu 1 Zoll (2,54 cm) oder mehr betragen. Die Trägerröhre wird im Allgemeinen eine Dicke von mindestens 1/16 Zoll bis 1 Zoll (0,16–2,53 cm) betragen. Wenn die Thermowells (Gehäuse für die Thermoelemente, die durch die Reaktorwanddicke in das Innere des Reaktors hindurch in Kommunikation stehen), auf Grund von Mangel an Festigkeit nicht aus Auskleidungsmaterial bestehen, kann das Konstruktionsmaterial des Thermowells ebenfalls mit Auskleidungsmaterial (a) oder (b) ausgekleidet werden, wo es der Pyrolysereaktion ausgesetzt ist.

**[0017]** Die Ni-Auskleidung (a) besteht im Wesentlichen aus Ni, d. h. sie ist von Verunreinigungen, die einen wesentlichen negativen Einfluss auf die Nutzungsdauer der Auskleidung unter den Betriebsbedingungen des Ofens besitzen, frei. Die Ni-Auskleidung enthält nicht mehr als etwa 0,1 Gew.-% irgendeines anderen Elements, d. h. der Ni ist keine Legierung. Wenn Kohlenstoff im Ni vorliegt, so sollte die Menge an Kohlenstoff nicht mehr als etwa 0,02 Gew.-% betragen. Sonst macht der Kohlenstoff die Ni-Auskleidung zu spröde. Ni steht allgemein als Ni 200, Ni 201 und Ni 270 zur Verfügung, wobei Letzterer der reinste ist. Ni 200 enthält manchmal mehr als 0,02 Gew.-% C und manchmal lässt es sich mit einem Kohlenstoffgehalt von mehr als 0,02 Gew.-% erhalten. So kann Ni 200 dann verwendet werden, wenn er nicht mehr als etwa 0,02 Gew.-% Kohlenstoff enthält. Ni 201 wird jedoch auf Grund der Leistungsfähigkeit und Wirtschaftlichkeit vorgezogen. Die hier offenbarten Gewichtsprozentsätze sind auf das Gesamtgewicht des Auskleidungsmaterials (a) oder (b), je nach Fall, bezogen.

**[0018]** Die Ni-Legierungsauskleidung (b) enthält

mindestens 60 Gew.-% Ni und kann bis zu 8 Gew.-% Cr enthalten und immer noch eine starke Verbesserung im Vergleich mit der Inconel®-Legierung, die mindestens 13 Gew.-% Cr enthält, bieten, wenn der Reaktor bei Temperaturen von über 825°C betrieben wird. So kann die Haynes®-Legierung 242, die die Zusammensetzung Ni/26 Gew.-% Mo/8 Gew.-% Cr besitzt, eingesetzt werden. Die Ni-Legierung kann andere Elemente enthalten, die zusammen mit dem Ni den Hochtemperaturbetrieb des Reaktors erlauben, d. h. die Korrosionsbeständigkeit der Ni-Komponente der Legierung nicht wesentlich reduzieren. Bevorzugt liegen nicht mehr als 6 Gew.-% derselben vor, wenn Fe in der Legierung vorliegt. Typischerweise enthält die Ni-Legierung ein oder mehrere andere Metalle. Ein Beispiel derartiger anderer Metalle ist Mo, und es können bis zu 30 Gew.-% desselben vorliegen. Ein anderes Beispiel einer nützlichen Ni-Legierung ist 61 Gew.-% Ni/28 Gew.-% Mo/1 Gew.-% Cr/5,5 Gew.-% Fe/2,5 Gew.-% Cu, wobei der Rest geringe Mengen Mn und Si sind, die als Hastelloy® B zur Verfügung steht.

**[0019]** Eine umfangreiche Reihe verschiedener Trägermaterialien für die Auskleidung können verwendet werden, wie beispielsweise Edelstahl und die Inconel®-Legierung, wie beispielsweise Inconel® 600, 601 und 617. Die Inconellegierungen enthalten typischerweise 13 bis 25 Gew.-% Cr; die Legierungen 600, 601 und 617 enthalten jeweils 16, 22 bzw. 23 Gew.-%. Die Methode des Befestigen der Auskleidung und das Trägermaterial hängt von dem spezifischen Konstruktionsmaterial der Trägerröhre ab. Die Wicklung der ausgekleideten Röhre erfolgt durch herkömmliche Mittel. Das Trägermaterial sollte bei den darauf aufgetragenen hohen Temperaturen oxidationsfest sein, um die Reaktionszone auf die erwünschte Pyrolysetemperatur zu erhitzen. Das Trägermaterial schützt die Oberfläche der Auskleidung, die der Richtung zugewandt ist, aus der Hitze aus Sauerstoff aufgebracht wird, und daher gegen oxidativen Abbau.

**[0020]** Der Röhrenreaktor ist innerhalb eines Gehäuses positioniert, das mit Möglichkeiten zum Erhitzen des Röhrenreaktors, wie heißem Gas, das zwischen der Außenfläche des gewickelten Reaktors und der Innenfläche des Gehäuses hindurchgeht, oder eine Hitzestrahlungsquelle, die innerhalb des Gehäuses positioniert ist, ausgestattet ist. Die Kombination des Gehäuses und des Röhrenreaktors, die innerhalb des Gehäuses enthalten sind, kann als Pyrolyseofen betrachtet werden.

**[0021]** Die Innenwand des Röhrenreaktors, d. h. die Oberfläche der Auskleidung, die die Reaktionszone definiert, ist gewöhnlich glatt, um den Druckabfall von Gasen, die durch die Reaktionszone hindurchgehen, zu minimieren.

**[0022]** Die TFE-Einspeisung zum Röhrenreaktor and die Behandlung der Reaktionsprodukte, die von Ausgangsende des Reaktors strömen, einschließlich der Abtrennung und Gewinnung von unreaktiertem TFE zum Zurückführen zum Ofen, und HFP, und der Entsorgung unerwünschter Nebenprodukte, wie beispielsweise PFIB, erfolgen durch herkömmliche Methoden. Das erfindungsgemäße Verfahren wird durch kontinuierliches Zuspeisen von TFE in ein Ende des Röhrenreaktors und kontinuierliches Abziehen des unreaktierten TFE und von Reaktionsprodukten aus dem Ausgangsende des Reaktors durchgeführt, wobei das Reaktionssystem innerhalb des Reaktors das kontinuierliche Hindurchführen dieser Gase durch die Reaktionszone involviert.

**[0023]** Das Verfahren kann bei einer umfangreichen Reihe verschiedener Temperaturen, Druck- und Kontaktzeitbedingungen durchgeführt werden, die auf Grund des Volumens des Ofens ausgewählt werden, um HFP auf die wirtschaftlichste Weise herzustellen, einschließlich ohne Bildung einer übermäßigen Menge an unerwünschten Nebenprodukten. Die Temperatur der Pyrolysereaktion beträgt mindestens 700°C und bevorzugt mindestens 775°C, jedoch nicht mehr als 900°C. Bei über 900°C kann sich Fluor von seiner Kohlenstoffbindung unter Bildung von korrosivem Fluorgas abspalten, das je nach der Kontaktzeit der Gase, die durch den Röhrenreaktor hindurchgehen, die Ni-Auskleidung angreifen kann. Typischerweise betragen die Kontaktzeiten (Aufenthaltszeit innerhalb der Reaktorreaktionszone) 0,1 bis 5 Sekunden. Bevorzugt wird die Pyrolysereaktion jedoch innerhalb des Bereichs von 775°C bis 850°C, noch bevorzugter 825°C bis 845°C und sogar noch bevorzugter bei 830°C bis 845°C durchgeführt. Insbesondere bietet letzterer Temperaturbereich den Vorteil im Vergleich mit der früheren Verwendung des aus Inconel® 600-Legierung bestehenden Röhrenreaktors, dass er bei einer höheren Temperatur betrieben werden kann, wodurch die Produktivität des erwünschten Produkts, nämlich HFP erhöht wird, während die Bildung des unerwünschten Nebenprodukts PFIB immer noch ausreichend minimiert wird. Typischerweise befindet sich das dem Reaktor zugeführte Speisegas bei einer relativ niedrigen Temperatur, die so niedrige wie die Umgebungstemperatur liegen kann, und ein derartiges Speisegas wird erhitzt, während es der Länge des Röhrenreaktors entlanggeht. So wird durch Erhitzen in Verbindung mit der exothermen Natur der stattfindenden Pyrolysereaktion die Reaktion dem Ende des Reaktors zu auf eine Temperatur innerhalb des erwünschten Temperaturbereichs gebracht, wobei die höchste Temperatur in der Nähe des Ausgangsendes des Reaktors anzutreffen ist. Obwohl die Länge des Reaktors innerhalb des Pyrolyseofens erhitzt wird, wird die Temperatur der Pyrolysereaktion vorteilhafterweise durch das Thermoelement gemessen, das in dem Thermowell am Ausgangsende des Reaktors positioniert ist, wobei es

sich um die tatsächliche höchste Reaktionstemperatur handelt. Die Reaktion kann vorteilhafterweise bei Luftdruck durchgeführt werden, ein Unter- und Überdruck kann jedoch ebenfalls angewendet werden, wie beispielsweise 0,5 bis 1,5 Atmosphären.

**[0024]** Die TFE-Zuspeisung zum Ofen kann durch andere Zuspeisungsmaterialien begleitet sein, bei denen es sich um Reaktanden handelt oder die bei der Reaktion innerhalb des Röhrenofens inert sind. Beispielsweise kann ein inertes Gas wie Stickstoff oder Argon zusammen mit dem TFE dem Reaktor zugeführt werden, um entweder die auf den Reaktor aufgebrachte Hitze zu mäßigen oder sie zu erhöhen. Als Coreaktand können andere Perfluorkohlenstoffe zusammen mit TFE, wie hochsiedende Perfluorolefine oder Verbindungen der Formel  $C_{n+3}F_{2(n+3)}$ , wie Octafluorocyclobutan, dem Reaktor zugespeist werden. In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält das Zuspeiseverhältnis einer Mischung von TFE und Octafluorocyclobutan zum Ofen 0,1 bis 2,0 Gewichtsteile Octafluorocyclobutan/Gewichtsteil TFE.

## BEISPIELE

### A. Vergleichsbasis:

**[0025]** Ein Röhrenreaktor in einer spiralenförmigen Wicklung mit einem Volumen von 0,2 m<sup>3</sup>, der aus Inconel® 600-Legierung (76 Gew.-% Ni, 15,5 Gew.-% Cr, 8 Gew.-% Fe besteht, wobei der Rest Mn, Cu und Si ist) wird als Röhrenreaktor bei der Pyrolyse von TFE zu HFP eingesetzt. Der Röhrenreaktor wird von außen erhitzt und zusammen mit der exothermen Reaktion von TFE zu HFP ist die höchste Temperatur der Pyrolysereaktion am Ausgangsende der Röhre, durch das Thermoelement der Thermowell am Ende der Röhre, anzutreffen, wobei die Temperatur der Innenfläche der Röhre am Ausgangsende abgelesen wird. Die Aufenthaltszeit der Gase im Reaktor (die gleiche wie die Aufenthaltszeit des unreaktierten TFE) beträgt etwa 2,5 Sekunden. Nach Durchführen der Pyrolysereaktion kontinuierlich einen Monat lang bei 825°C beträgt die Korrosionsrate am Ausgangsende der Röhre 0,25 Zoll (0,64 cm) pro Jahr. Wenn dieser Vorgang wiederholt wird, jedoch bei einer Pyrolysetemperatur von 830°C am Ausgangsende der Röhre, erhöht sich die Korrosionsrate auf 0,95 Zoll (2,41 cm) pro Jahr. Die Tiefe der Hohlstellen, die durch die Korrosionsrate dargestellt werden, wird durch Beobachten von Photomikrographien (31X) des Wandquerschnitts und Messen der Tiefe der Mikrorisse den Korngrenzen, die sich von der Innenfläche der Röhre aus erstrecken, entlang bestimmt.

### B. Die Erfindung:

**[0026]** Diese Pyrolysereaktion von A oben bei 825°C wird mit Hilfe einer spiralenförmigen Wicklung der gleichen Größe wiederholt, wobei jedoch die

Wicklung aus 1/8 Zoll (0,32 cm) dickem Inconel 617 (55 Gew.-% Ni, 22 Gew.-% Cr, 12,5 Gew.-% Co und 1,2 Gew.-% Al) hergestellt, der mit Ni 200 verkleidet ist, der 0,015 Gew.-% Kohlenstoff einer Dicke von 0,32 Zoll (0,81 cm) enthält. Der aus Inconel 617 bestehende mechanische Träger wird über der Außenfläche einer vorgeformten Röhre aus Ni 201 durch Schweißüberlagerung gebildet. Die Pyrolysereaktionstemperatur und die Aufenthaltszeit sind die gleichen. Nach zwei Monaten kontinuierlichem Betrieb des Reaktors weist die Auskleidung am Ausgangsende des Reaktors dasselbe Aussehen auf wie zu Beginn der Reaktion. Es liegen keine Anzeichen einer Korrosion vor. Es wird kein Unterschied in der Korrosion (Fehlen einer Korrosion) bei Wiederholen der Pyrolysereaktion festgestellt, mit Ausnahme bei der Temperatur von 835°C am Ausgangsende des Reaktors. Die Möglichkeit, den Reaktor bei der höheren Temperatur zu betreiben, stellt eine Erhöhung der Produktionsrate von HFP durch den Reaktor von etwa 15% dar.

#### C. Zusätzliche Ausführungsformen:

(1) Die Pyrolysereaktion von A wird nochmals bei 830°C wiederholt, wobei die Inconel 617-Wicklung mit Haynes 242-Legierung (92 Gew.-% Ni/8 Gew.-% Cr) ausgekleidet wird, mit dem Ergebnis einer Korrosionsrate von 0,1 Zoll (0,25 cm)/Jahr, was eine starke Verbesserung im Vergleich mit dem Einsatz der Reaktorröhre aus Inconel 617-Legierung als solcher ist. Eine ähnlich Verbesserung wird dann erhalten, wenn die Auskleidung aus Ni-Legierung, die 28 Gew.-% Mo und 1,5 Gew.-% Cr enthält, statt der Auskleidung aus Haynes 242-Legierung, besteht.

(2) Die Pyrolysereaktion von B wird wiederholt, mit der Ausnahme, dass die Einspeisung in den Reaktor 0,35 Gewichtsteile Octafluorcyclobutan/Gewichtsteil TEF-Einspeisung in den Reaktor beträgt und nach vier Monate langem Betrieb bei 825°C keine Anzeichen von Korrosion der Ni-Auskleidung des Reaktors, wie durch Sichtkontrolle bestimmt, aufgetreten sind. Die Abwesenheit von Korrosion wurde durch Ultraschallmessen bestätigt, die zum Vorschein brachte, dass die Dicke der Auskleidung unverändert war. Eine Schweißnaht in der Auskleidung wurde auf Farbstoffabsorption hin geprüft, um zu sehen, ob irgendwelche Risse vorlagen. Die Schweißnaht erwies sich als rissfrei.

#### Patentansprüche

1. Verfahren zum Pyrolysieren von Tetrafluorethylen zu Hexafluorpropylen, umfassend das Ausführen des Pyrolysierens bei einer Temperatur von mindestens 700°C in einer Reaktionszone, die mit mechanisch getragenen (a) Nickel oder (b) Nickellegierung, die bis zu 8 Gew.-% Chrom enthält, ausgeklei-

det ist, wobei die Auskleidung der Reaktionszone die Oberfläche bildet, die die Reaktionszone definiert.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Pyrolysieren in Abwesenheit von Wasserstoff durchgeführt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Pyrolysieren bei einer Temperatur von 700°C bis 900°C durchgeführt wird.

4. Verfahren nach Anspruch 3, wobei die Temperatur 775°C bis 850°C beträgt.

5. Verfahren nach Anspruch 3, wobei die Temperatur 825°C bis 845°C beträgt.

6. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Reaktionszone in Form einer Spirale vorliegt.

7. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Volumen der Reaktionszone mindestens 0,04 m<sup>3</sup> beträgt.

8. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Auskleidung der Reaktionszone Nickel ist.

9. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Temperatur 830°C bis 845°C beträgt.

10. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der Nickel (a) nicht mehr als 0,02 Gew.-% Kohlenstoff enthält.

11. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Pyrolysieren mit Octafluorcyclobutan durchgeführt wird und das Tetrafluorethylen gleichzeitig in die Reaktionszone eingespeist wird.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen