

OBTENÇÃO DE TETRAFLUOROETILENO POR MEIO DA PIRÓLISE DO CLORODIFLUOROMETANO

H. Kadoi, H. Oikawa, A.B. Lugão, A.R. Vieira, L.C. Dias, A.C.G. Castagnet
Comissão Nacional de Energia Nuclear – CNEN/SP

SYNOPSIS.— Kadoi, H. Oikawa, H. Lugão A.B., Vieira, A.R., Dias, L.C. & Castagnet, A.C.G. 1985/6. **Obtention of Tetrafluoroethylene by Means of Pyrolysis of Chlorodifluoromethane.** *An. Assoc. Brasil. Quím. 36/37 (1-4), 55-62.*

Tetrafluoroethylene (TFE) was obtained by means of the pyrolysis of chlorodifluoromethane (R-22). The experiments were carried out in quartz tube at temperatures between 700°C and 800°C. The main reaction of the pyrolysis is considered as $2\text{CHClF}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{F}_4 + 2\text{HCl}$. However, several by-products such as HF, C_3F_6 , cyclo- C_4F_8 , C_2HClF_4 etc, are also produced in the pyrolysis process. The conversion of R-22 varied from 14 to 75% while the yield of TFE varied from 24 to 93%, depending upon temperature, contact time and pressure of R-22 in the furnace. The yield of TFE increases with the increase of temperature and contact time and decreases with the increase of pressure. The pyrolysis products were passed through columns of water, sodium hydroxide aqueous solution and sulfuric acid in order to remove free acids and unsaturated compounds other than TFE. Finally they were dried with calcium chloride. The TFE was separated from the washed and dried products by fractional distillation at low temperatures (–20°C to –30°C).

The purity higher than 99.98% was determined by gas chromatographic analysis of the TFE obtained.

1. INTRODUÇÃO

O tetrafluoroetileno (TFE) é uma matéria prima importante para a fabricação do politetrafluoroetileno (PTFE) e copolímeros de TFE com etileno, propileno, hexafluoropropileno (HFP) e outros.

Considerando-se que este monômero não é produzido no Brasil, iniciou-se a pesquisa para sua produção, tendo em vista, principalmente, a polimerização do tetrafluoroetileno induzida por radiação gama.

Com esse intuito foram estudados, projetados e montados sistemas de pirólise e de destilação fracionada, e dimensionados para produção em escala de laboratório, seguindo o procedimento de Park.¹

A meta seguinte é passar dessa escala para um nível mais ambicioso, que é a produção em escala piloto.

Neste trabalho, são relatados os resultados preliminares da pirólise do clorodifluorometano (R-22).

2. PROCESSOS DE OBTENÇÃO DO TFE

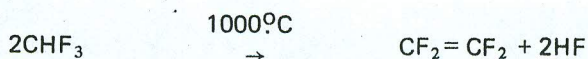
Podemos citar pelo menos sete diferentes processos para preparação do TFE. São os seguintes:

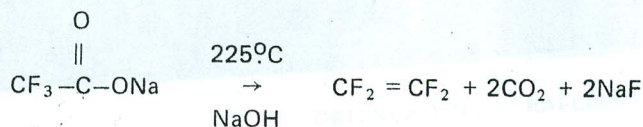
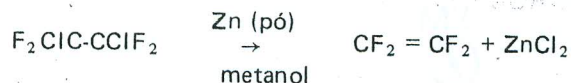
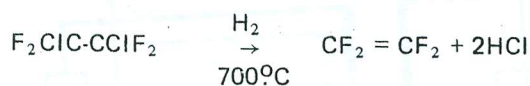
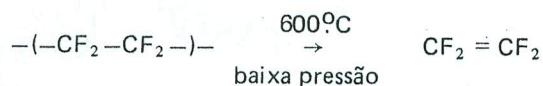
2.1 – Pirólise do monoclorodifluorometano¹ (R-22)

Essa pirólise é efetuada em temperatura entre 600°C e 800°C.



2.2 – Pirólise do trifluorometano² (R-23)



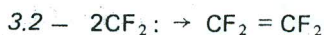
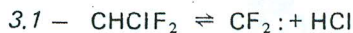
2.3 – Descarboxilação do trifluoroacetato de sódio³2.4 – Descloração do 1,2-diclorotetrafluoroetano⁴ (R-114)2.5 – Descloração do 1,2-diclorotetrafluoroetano⁵ (R-114)2.6 – Mistura do tetrafluoreto de carbono e tetrafluoreto de silício em arco voltáico^{6,7}2.7 – Degradação do PTFE⁸

Esta reação é relativamente simples e pode ser executada em laboratório, apresentando bom rendimento em TFE.

Industrialmente as reações de pirólise são preferidas, porque seu controle é mais fácil e permitem a possibilidade de obtenção do TFE em regime contínuo, apesar do rendimento ser inferior aos das demais reações.

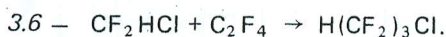
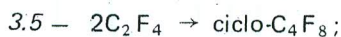
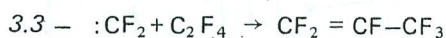
3. REAÇÃO DE PIRÓLISE DO MONOCLORODIFLUOROMETANO (R-22)

F. Gozzo e C.R. Patrick em 1966, sugeriram o mecanismo da reação principal da pirólise do R-22 em duas etapas:⁹



Segundo esses autores, essas reações apresentam baixa conversão, obedecem a uma cinética, aproximadamente, de primeira ordem.

Os sub-produtos principais, também conhecidos como "high boilers", denominação dada por Park,¹ são gerados nas seguintes reações secundárias:



Além destes sub-produtos podemos citar, também a formação do indesejável HF e outros produtos da série $\text{H(CF}_2)_n\text{Cl}$ onde $n > 3$; da série cíclica C_3F_6 , C_4F_8 e C_5F_{10} ; e da série dos insaturados como $\text{CH}_2 = \text{CF}_2$ e $\text{CHF} = \text{CF}_2$, em quantidades ínfimas.

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O sistema de pirólise, semelhante ao de Park¹ é mostrado na Figura 1.

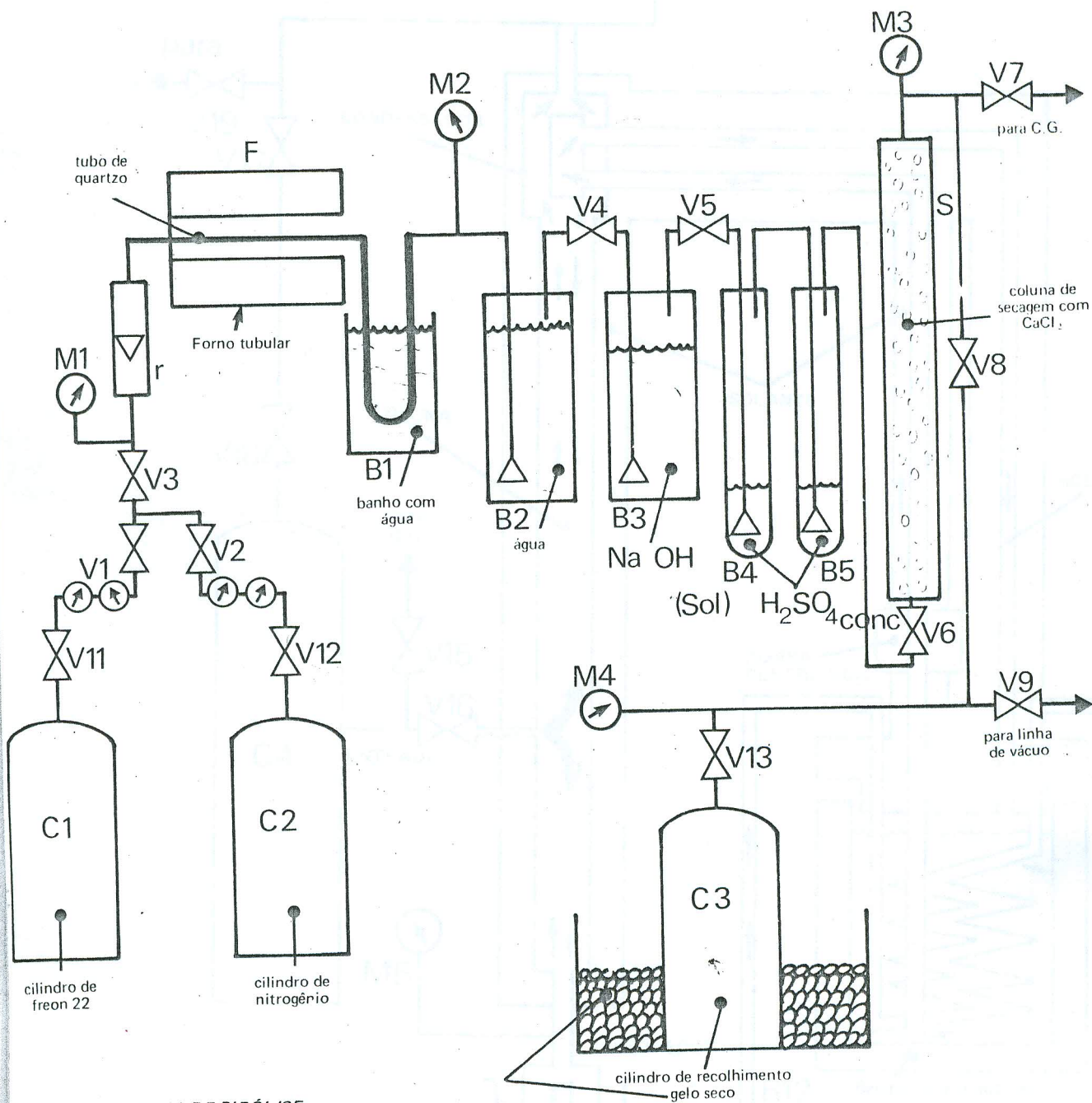


FIGURA 1: SISTEMA DE PIRÓLISE

C — torpedos e tanques de armazenamento de gases
 B2, B3, B4 e B5 — frascos lavadores
 V — válvulas
 M — manômetros
 r — rotâmetro
 C.G. — cromatógrafo

O gás R-22 flui com vazão controlada, através de um tubo de quartzo de 8 mm de diâmetro interno, que passa pela abertura central de um forno elétrico tubular F, de 40 cm de comprimento, cuja temperatura pode variar entre 700°C e 800°C. A pressão e a vazão de R-22 são ajustadas por meio das válvulas V-3 e V-8 e indicadas pelos manômetros M-1 e M-2 e rotâmetro r.

Os gases parcialmente pirólisados, são resfriados na extremidade posterior do tubo de quartzo (mergulhado em banho de água de resfriamento B-1) e passam pelos cilindros B-2 e B-3 que contém água e solução aproximadamente 10N de NaOH, para absorção de HCl e HF, respectivamente. O composto $\text{CH}_2 = \text{CF}_2$ é retido em B-4 e B-5 (que contém 200 ml de H_2SO_4 concentrado).

Após a secagem com CaCl_2 anidro no tubo S, os gases são recolhidos no cilindro C-3 e resfriados com gelo seco (-78°C).

O controle da conversão e do rendimento da reação de pirólise, efetua-se por meio de cromatografia em fase gaso-

sa, ligado em linha ao sistema, em V-7.

O produto da pirólise é posteriormente levado ao sistema de destilação fracionada para purificação do TFE (Figura 2).

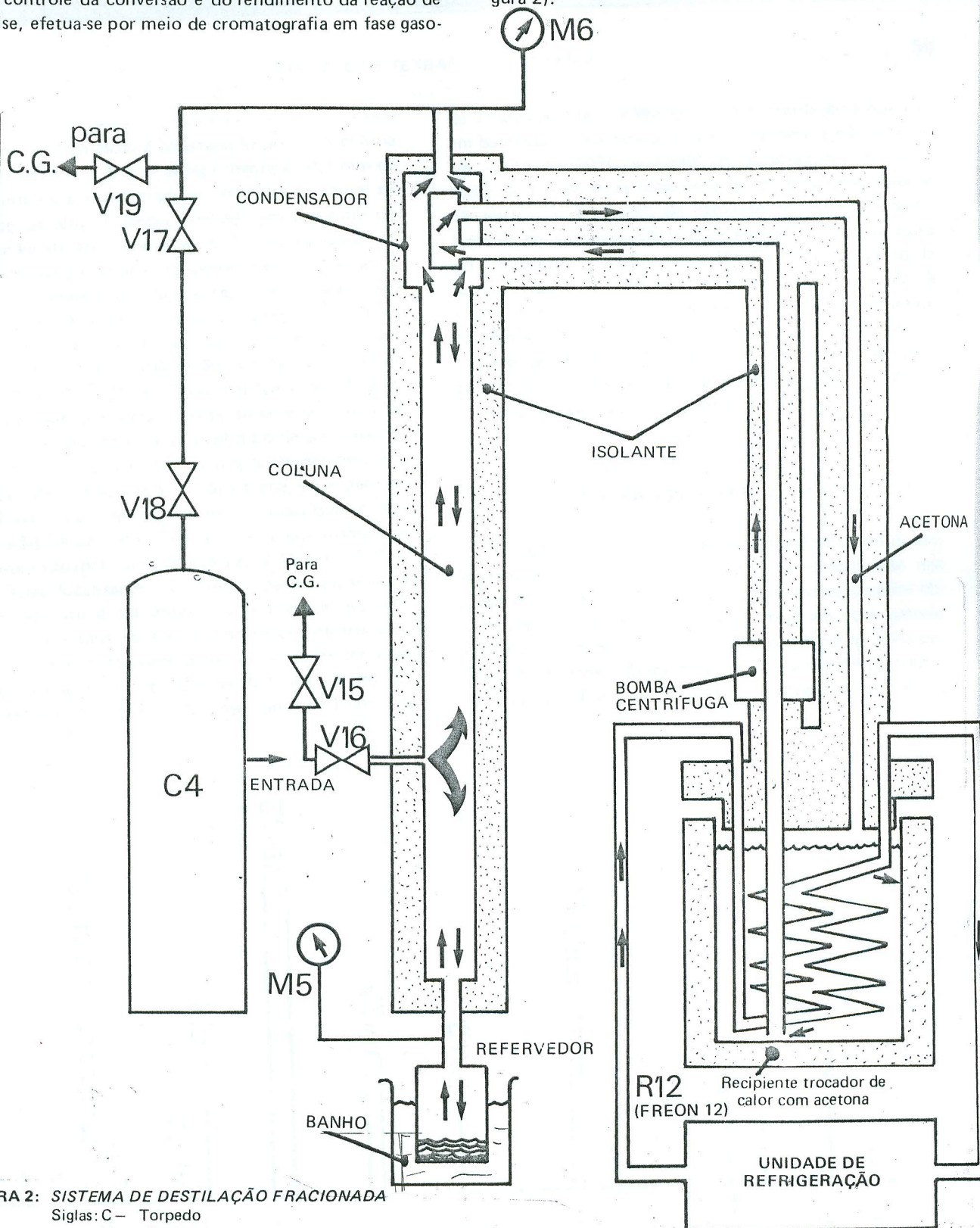


FIGURA 2: SISTEMA DE DESTILAÇÃO FRACIONADA

Siglas: C - Torpedo
V - válvulas
M - manômetros
C.G. - cromatógrafo em fase gasosa

O sistema de destilação é constituído por uma coluna de aço inoxidável de 1,5 m de comprimento e 20,7 mm de diâmetro interno e preenchida por Heli-Pak (material de enchimento de alta eficiência utilizado em laboratório); um refeedor de aço inoxidável de 2 litros de capacidade; um condensador de aço inoxidável; um circuito de refrigeração do condensador com acetona como refrigerante; um recipiente trocador de calor contendo uma serpentina e internamente percorrida pelo gás freon-12 (R-12); e por uma unidade de refrigeração com um compressor Elgin, modelo TCB-1-012-B. Todo o sistema de refrigeração está revestido com uma camada isolante de isopor de cerca de 12 cm de espessura. Um conduto de aço inoxidável liga o topo da coluna a um recipiente de recolhimento C-4 e a válvula tipo agulha V-17, aí situada, serve para regular o fluxo do gás de saída. Dois terminais que servem para tomadas de amostras para análises cromatográficas (C.G.), estão situados junto às válvulas V-16 e V-17. Termopares estão localizados nas diversas partes do sistema de destilação, isto é, na coluna, no refeedor, no condensador, no circuito de acetona, no recipiente trocador de calor, e servem para acompanhar as variações térmicas do conjunto durante a operação de destilação. Estes termopares estão todos ligados a um registrador de 12 pontos.

da Yokogawa Electric Works, Ltda. A destilação é operada em batelada. A temperatura do condensador é mantida entre -20°C e -30°C (a pressão de vapor do produto de pirólise à temperatura ambiente é de aproximadamente 15 kgf/cm^2), a pressão de operação no início da destilação é de aproximadamente 9 kgf/cm^2 , a temperatura do refeedor é mantida entre 10°C e 40°C e a vazão de saída do produto de topo é fixada em torno de 2 l/min . A razão de refluxo é controlada por meio da temperatura do condensador, que é ajustada pela válvula de expansão do sistema de refrigeração, e da vazão do produto de topo através da válvula V-17. Controla-se a temperatura do refeedor variando-se a temperatura do banho.

RESULTADOS EXPERIMENTAIS

A Figura 3, que é um esquema representativo de um cromatograma, mostra a localização e identificação dos picos dos produtos de pirólise. Este cromatograma foi obtido por meio de um cromatógrafo para amostras gasosas modelo JGC-20K, e a identificação dos picos foi feita por meio de um espectrômetro de massa modelo JMS-D100 da JEOL (Japan Electron Optics Co.), ambos interligados.

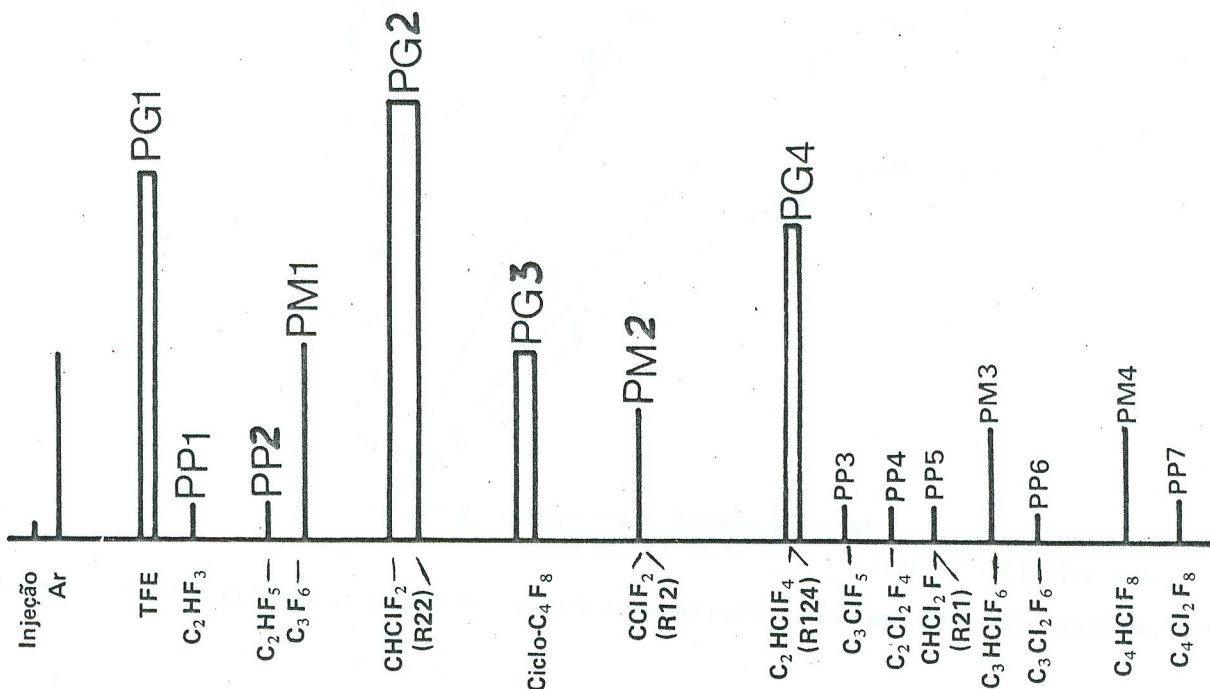


FIGURA 3: ESQUEMA DO CROMATOGRAMA DE UM PRODUTO DE PIRÓLISE DE R-22

- PG — Pico grande
- PM — Pico médio
- PP — Pico pequeno

As análises de rotina para controle dos ensaios foram feitas por meio de um cromatógrafo modelo C.G.G. 5 DH, série 73008, fabricado pela Yanagimoto MFG Co. Ltda, utilizando uma coluna de 2 m de comprimento recheada com PORAPAK Q.

A temperatura da coluna deve situar-se, normalmente, entre 80°C e 120°C; a temperatura do detetor (tipo DCT), em 150°C, e a corrente em 100mA. Utilizou-se hélio como gás de arraste.

A Tabela 1 apresenta os valores médios das porcentagens de conversão e rendimento em função do tempo de contato (s), da pressão (kgf/cm² absoluto) e da temperatura do forno (°C).

TABELA-1									
Influência das condições reacionais na conversão e rendimento da reação									
C = conversão									
R = rendimento									
TEMPO DE CONTATO (s)	PRESSÃO (kgf/cm ² abs.)	700°C		750°C		760°C		800°C	
		C (%)	R (%)	C (%)	R (%)	C (%)	R (%)	C (%)	R (%)
2,54	1,10	49,3	86,4	—	—	—	—	—	—
	1,20	48,9	84,2	69,9	34,8	—	—	—	—
	1,30	52,2	84,7	72,7	33,3	—	—	—	—
	1,40	53,5	80,8	67,0	38,3	—	—	—	—
	1,50	51,7	77,3	69,3	43,5	—	—	—	—
	1,60	50,5	74,7	74,0	30,4	—	—	—	—
	1,70	48,3	73,8	61,0	39,3	—	—	—	—
1,80	47,0	73,4	—	—	—	—	—	—	
1,15	1,20	28,6	86,3	49,5	80,0	53,4	79,3	—	—
	1,30	29,0	79,3	33,7	89,3	49,6	80,6	69,5	52,0
	1,40	—	—	47,7	80,3	—	—	60,0	57,1
	1,50	—	—	50,8	73,1	—	—	64,6	47,9
	1,60	—	—	51,5	69,6	—	—	73,5	33,2
	1,70	—	—	49,0	70,1	—	—	75,5	24,5
	1,80	27,5	92,3	50,2	67,4	—	—	—	—
0,73	1,20	14,0	75,0	22,5	61,0	44,0	85,9	30,0	98,6
	1,40	—	—	—	—	35,3	93,7	—	—

A Figura 4 representa a variação da conversão (%) com o tempo de contato (s) para uma pressão fixa de 1,20 kgf/cm² absolutos. Foram levantados, neste gráfico, curvas para 700°C e 750°C e 760°C.

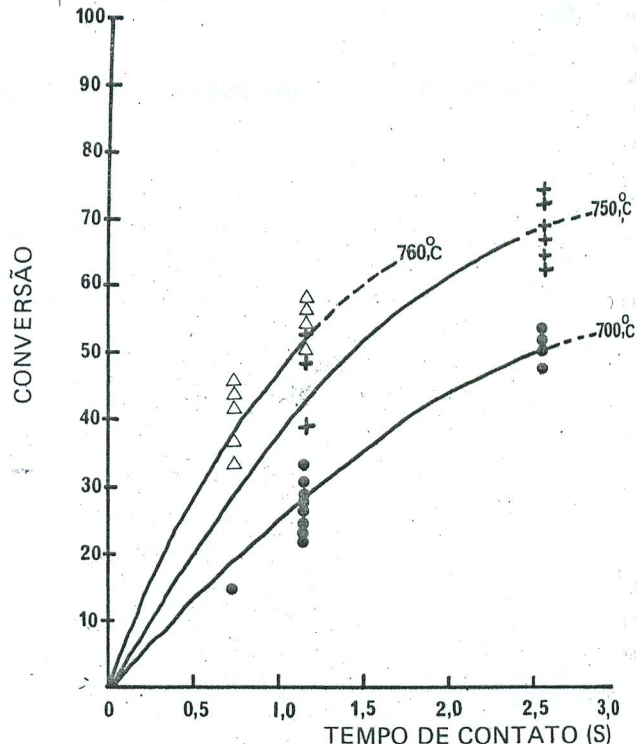


FIGURA 4: Influência do tempo de contato na conversão da reação, a uma pressão de 1,20 kgf/cm² absolutos.

A Figura 5 mostra a variação da conversão (%) com o tempo de contato (s) para a pressão de 1,30 kgf/cm² absolutos, e para as temperaturas de 700°C, 750°C e 800°C.

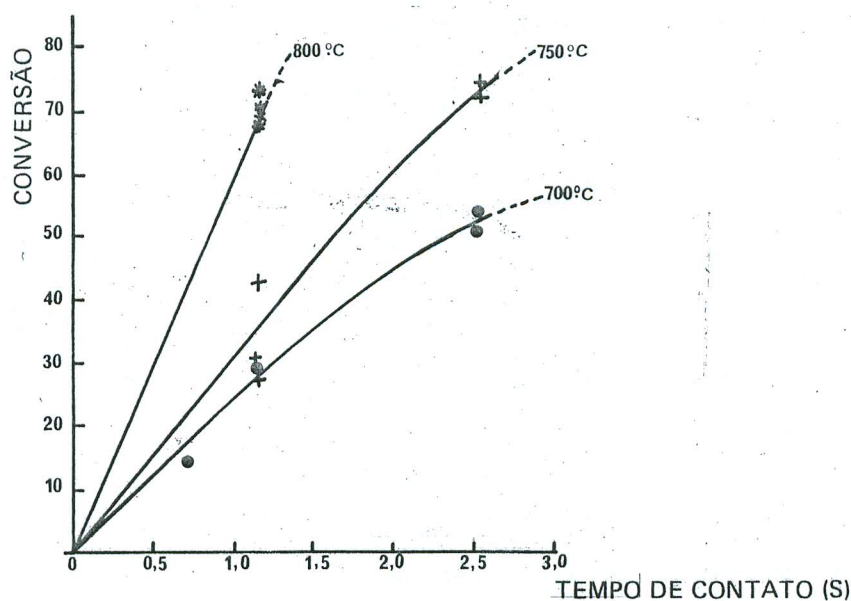


FIGURA 5: Influência do tempo de contato na conversão da reação a uma pressão de 1,30 kgf/cm² absolutos.

A Figura 6 mostra a variação da conversão (%) com o tempo de contato (s) para as pressões de 1,10; 1,20; 1,30; 1,60 e 1,80 kg/cm^2 , à temperatura de 700°C.

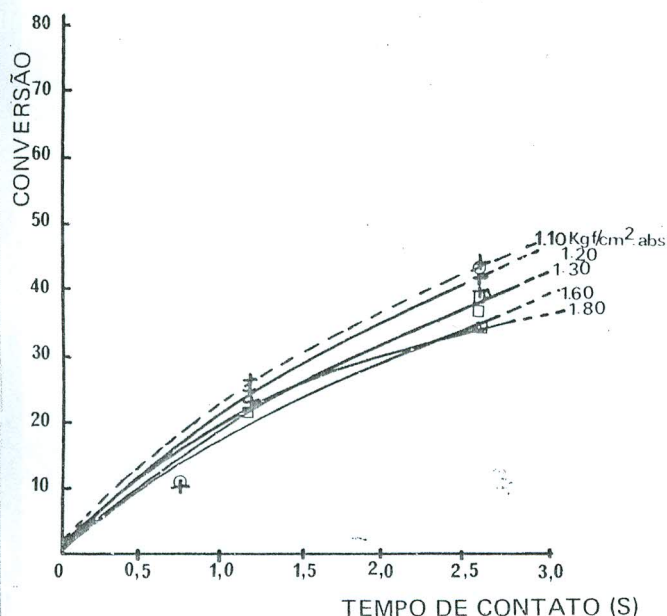


FIGURA 6: Influência do tempo de contato na conversão da reação, a várias pressões, à temperatura de 700°C.

A Figura 7 mostra a variação do rendimento de TFE (%) com a pressão (kg/cm^2 absolutos), fixados o tempo de contato (s) e a temperatura (°C). Foram traçadas quatro retas; para 2,54s e 700°C; para 2,54s e 750°C; para 1,15s e 750°C e para 1,15s e 800°C.

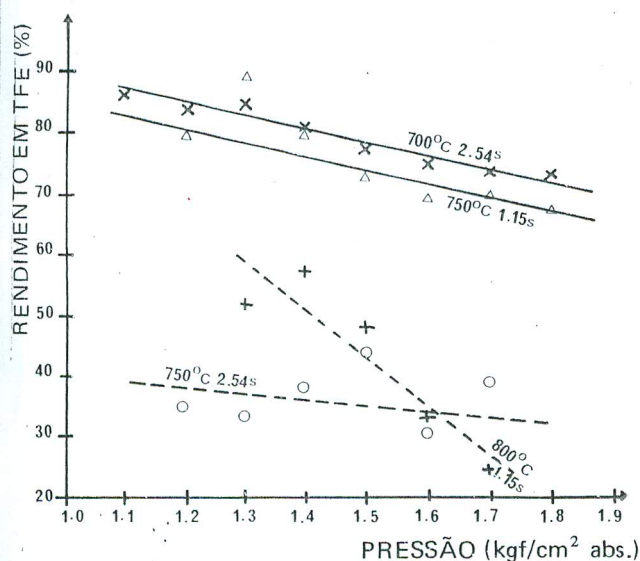


FIGURA 7: Influência da pressão no rendimento em relação a TFE.

6. ANÁLISE DOS RESULTADOS E CONCLUSÕES

A conversão de R-22 aumenta com o tempo de contato (Figuras 4, 5 e 6), aumenta com a temperatura (Figuras 4 e 5) e diminui com a pressão (Figura 6). O rendimento em TFE diminui com o tempo de contato, com a temperatura e com a pressão (Figura 7).

Operacionalmente, as pirólises são efetuadas em pressões ligeiramente superiores à atmosférica, para minimizar a penetração de ar no sistema.

Uma conversão alta não significa necessariamente um bom rendimento de TFE, pois como se pode observar na Tabela 1, existem casos em que as conversões são altas e os rendimentos em TFE baixos, e outros, onde as conversões são baixas e os rendimentos altos. Quando as conversões são altas e os rendimentos baixos, ocorre a formação de sub-produtos indesejáveis, acarretando um consumo desnecessário de R-22.

Portanto, é preferível trabalhar em regime de baixa conversão e alto rendimento em TFE, reutilizando-se o R-22 após a sua separação por destilação fracionada. Deste modo, obtiveram-se condições satisfatórias para as pirólises, fixando-se o tempo de contato em 1,15s, a pressão entre 1,10 kg/cm^2 e 1,35 kg/cm^2 absolutos, e a temperatura no intervalo de 700°C a 760°C. Nestas condições obtiveram-se conversões em torno de 45% e rendimento da ordem de 85%. Estes resultados aproximam-se dos obtidos por Park.¹

Como a coluna de destilação fracionada corresponde, aproximadamente, a 13-14 pratos e sendo o teor de TFE obtido nas pirólises > 25%, poderão ser obtidos por destilação, produtos de pureza superiores a 99,98% em TFE.

AGRADECIMENTOS

Os autores desejam expressar seu reconhecimento ao Eng. Cláudio Szulak da CNEN/SP e ao Prof. Y. Tabata da Universidade de Tóquio, por seus valiosos comentários e sugestões e ao Eng. J. Khouri da CNEN/SP pelo auxílio na análise dos produtos por meio de cromatografia em fase gasosa. Este trabalho teve suporte parcial da "Japan International Cooperation Agency" (JICA), à qual os autores agradecem.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. PARK, J.D. et al. 1947. Ind. Eng. Chem., 39, 354.

2. HAUPTSCHNEIN, M. e FAINBERG, A.H. 1961. U.S. Patent, 3.009.966.
3. La ZERTE, J.D. 1952. U.S. Patent, 2.601.536.
4. LOCKE, E.G. et al. 1934. J. Am. Chem. Soc., 56, 1726.
5. BORDNER, C.A. 1952. U.S. Patent, 2.615.925.
6. RUFF, O. e BRETSCHNEIDER, O. 1933. Z. Anorg. Allgem. Chem., 210.173.
7. FARLOW, M.W. 1955. U.S. Patent, 2.709.191.
8. DU PONT, 1947. Brit Patent, 593.997.
9. GOZZO, F. e PATRICK, C.R. 1966. Tetrahedron, 22, 3329.