

SIMULAÇÃO DO MECANISMO DE ELETRO-HIDRODIMERIZAÇÃO DA ACRILONITRILA EM CONDIÇÕES DE MACROELETRÓLISE-GALVANOSTÁTICA

Claudia Dumans Guedes e Breno Marques da Silva

Departamento de Química da Universidade Federal de Ouro Preto, Campus Universitário - 35400-000 - Ouro Preto - MG

Recebido em 20/11/92; cópia revisada em 10/4/93

Simulations of four mechanistic models of the electrohydrodimerization reaction of acrylonitrile producing adiponitrile, via galvanostatic-macroelectrolysis, were performed. It was possible to choose the radical-anion/substrate coupling as the most probable mechanism, after the results were compared with experimental data of batch electrolysis, available from the literature. A similar but more refined Haines et al. treatment was employed providing best results and showing the extreme sensibility of the method upon the choice of operational parameters.

Keywords: electrohydrodimerization; adiponitrile; electrochemical simulation.

INTRODUÇÃO

A adiponitrila é um composto intermediário na produção do Nylon 66, que, na forma de fibras, é largamente utilizado na confecção de roupas, tapetes, tecidos, pneus, etc. A sua fabricação através da eletro-hidrodimerização da acrilonitrila constitui o mais importante processo eletrossintético industrial¹. Atualmente a produção anual é de 305 mil toneladas, provenientes de instalações industriais em Alabama, EUA (MONSANTO COMPANY), Nobeoka City, Japão (ASAHI), Seal Sands, Reino Unido (BASF) e Camaçari, Brasil (RHODIA)². O início da operação no Brasil em 1984, com tecnologia da Asahi, e capacidade instalada de 35000 ton/ano, coincidiu com a desativação de uma unidade de produção de adiponitrila via ácido adípico, com capacidade de 19420 ton/ano, no município de Paulínia - SP³.

A importância comercial da redução da acrilonitrila a adiponitrila foi levantada inicialmente por Bayer⁴ em 1949.

Knunyants e Vyazankin⁵, em 1957, empregando suspensões de ácidos minerais fortes e amálgamas metálicos gerados eletroliticamente, conseguiram produzir, com baixos rendimentos, a adiponitrila a partir do monômero acrilonitrila. Foi proposto um mecanismo via radicais livres para o processo de dimerização.

Em 1963, Baizer⁶ divulgou suas conclusões sobre a investigação sistemática da eletrólise de soluções concentradas de acrilonitrila em solução aquosa de p-toluenossulfonato de tetraetilamônio, com eletrodos de chumbo ou mercúrio, em pH controlado. Foram obtidos altos rendimentos em adiponitrila e eficiências de corrente próximas a 100%. Quando a concentração da acrilonitrila era inferior a 10% ou havia presença de cátions de metais alcalinos no meio, quantidades crescentes de propionitrila, principal subproduto da síntese, eram formadas. Baizer⁷, baseado nos dados da redução polarográfica da acrilonitrila a propionitrila obtidos por Platonova⁸, propôs um mecanismo para a hidrodimerização que envolvia o recebimento de $2e^-$ pelo substrato. Esta redução ocorreria provavelmente em dois estágios, com o segundo elétron sendo adquirido num potencial mais negativo que o primeiro. Exceto quando houvesse carência de doadores de prótons no católito, o radical-anion, cuja carga negativa se deslocalizava através de um sistema de três átomos, reagiria com a água antes de receber o segundo elétron na posição β . Os carbanions gerados poderiam atacar tanto a água quanto

outra molécula polarizada de acrilonitrila. Os anions dimerizados, reagiriam com a água terminando o processo pela formação de adiponitrila e OH^- .

Arad et al.⁹ em 1967 fizeram uma nova proposta mecanística para a hidrodimerização da acrilonitrila que incluía a formação do dianion. Em 1972 Beck¹⁰ descreveu os efeitos dos parâmetros de operação sobre a formação da adiponitrila e discutiu detalhes mecanísticos do processo. Neste trabalho o autor propôs que o mecanismo de hidrodimerização passaria por uma primeira etapa eletroquímica de formação de um radical-anion. O destino do radical-anion, a protonação, a dimerização ou a reação com uma molécula do substrato determinaria diferentes rotas mecanísticas para a síntese da adiponitrila.

Haines, McConvey e Scott¹¹ em 1985, realizaram uma análise matemática utilizando dados publicados por Childs e Walters¹² referentes à macroeletrólise-galvanostática da acrilonitrila para um processo tipo batelada. Na análise considerou-se a formação dos principais subprodutos, 1,3,6-hexanotricarbonitrila e propionitrila, em reações envolvendo cinco etapas, e são propostas quatro rotas mecanísticas. No entanto, alguns pontos deste trabalho permanecem obscuros e merecem ser explorados de forma mais cuidadosa. A escolha dos parâmetros intrínsecos do processo não é clara, ou seja, os autores apresentam valores para as razões entre constantes de velocidade, sem mencionar o sistema de unidades adotado nem o critério em que foi baseada a escolha. O ajuste entre as curvas de simulação e os dados experimentais é, em alguns casos, de má qualidade. O artigo gera dúvidas, no que diz respeito a falta de adequação das curvas, se os resultados insatisfatórios têm como causa uma escolha infeliz de parâmetros ou se a falha está nos programas de simulação.

O presente trabalho tem como objetivos (i) estabelecer uma metodologia criteriosa da técnica de simulação para diferentes condições de eletrólise, e (ii) utilizar os resultados de simulação na seleção de modelos mecanísticos para processos eletroquímicos.

METODOLOGIA

Nas análises dos processos eletroquímicos adotou-se o tratamento fenomenológico baseado na confrontação das predições de modelos cinéticos teóricos com resultados experimentais de medidas macroscópicas, estes disponíveis na literatura^{10,12-15}.

As equações matemáticas obtidas a partir da análise cinética das reações químicas homogêneas e eletródicas heterogêneas são resolvidas através do método numérico de Runge-Kutta de 4ª ordem¹⁶.

No tratamento cinético das etapas eletródicas foi empregado o modelo tradicional de Tafel para as transferências eletrônicas¹⁷.

Os programas de computador foram redigidos em linguagem BASIC, e as compilações foram executadas pelo *software* QUICKBASIC versão 4.5¹⁸. Utilizou-se um computador pessoal do tipo PC, marca DTK BIOS. As rotinas gráficas foram plotadas com o *software* QUATRO-PRO e impressas em impressora EPSON 2000.

SISTEMA REACIONAL

Os dados experimentais aqui considerados são aqueles obtidos por Childs e Walters¹² utilizando células não-divididas. Os eletrodos são de chumbo (99,9%), com espaçadores de neoprene para manter uma separação entre eles de 3 mm e expor uma área ativa de chumbo de 58,4 cm². Os materiais em contato com o eletrólito circulante são constituídos de vidro, teflon, aço inoxidável, neoprene e chumbo. O eletrólito consiste em uma solução de 136 g de hidróxido de potássio P.A.(85%) em 1 l de água, parcialmente neutralizado com ácido fosfórico P.A.(85%) e 2,50g de hidróxido de tetra-n-butilamônio. É feito um ajuste do pH com H₃PO₄ para 7,60 e a massa é corrigida com adição de água para 1,50 kg. A este eletrólito são adicionados 55,00 g de acrilonitrila, constituindo uma solução 3,54% em peso (C_{AO}).

O sistema reacional considerado é do tipo eletrólise preparativa ou batelada nas seguintes condições: i) operação galvanostática, densidade de corrente de 2,2 kA/m² (I); ii) eletrólito mantido sob constante agitação mecânica durante a operação; iii) condições isotérmicas, temperatura mantida entre 49° e 51°C.

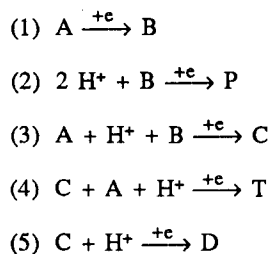
As condições experimentais descritas são referidas ao longo do trabalho como condições de Childs e Walters¹².

MODELOS DE REAÇÃO

Nos tratamentos teóricos não são consideradas as limitações sobre o transporte de massa. As reações eletroquímicas são regidas por uma cinética do tipo Tafel. As velocidades das reações são consideradas independentes das concentrações de H⁺ no meio, pois os resultados obtidos por Beck¹⁰, e por Childs e Walters¹² indicam que a distribuição de produtos praticamente não é afetada quando o pH varia na faixa de 6 a 11. O volume da fase aquosa é suposto permanecer constante durante o processo e as reações são assumidas irreversíveis, rápidas, e ocorrendo numa região muito próxima ao eletrodo.

São descritas a seguir quatro rotas mecanísticas, que, de acordo com a proposta de Beck¹⁰, conduziram à adiponitrila.

MODELO I:



onde: A = acrilonitrila: (CH₂ = CHCN)

B = Intermediário radical-anion: ($\dot{C}H_2\dot{C}HCN$) ou ($\dot{C}H_2\dot{C}HCN$)

P = propionitrila: (CH₃CH₂CN)

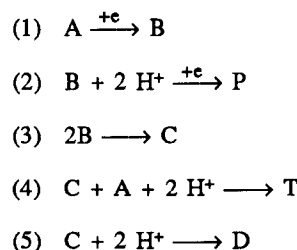
C = intermediário: (CNCH₂CH₂CH₂ $\dot{C}HCN$)

T = trímero: (CNCH₂CH₂CNCHCH₂CH₂CH₂CN)

D = adiponitrila: (CNCH₂CH₂CH₂CH₂CN)

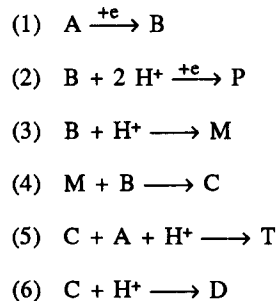
Neste primeiro modelo o radical-anion reage preferencialmente com o próprio substrato, agindo como um nucleófilo, sendo em seguida protonado. Em relação a etapa 2, de protonação do intermediário B e posterior redução, existem controvérsias sobre qual carbono, α ou β , recebe o próton. Cálculos de LCAO (*Linear Combination of Atomic Orbitals*) indicam o carbono- β , pois o radical livre em α seria estabilizado pelo grupo nitrila. No entanto, se for considerada a maior estabilização do radical β pelos elétrons π do metal da superfície do eletrodo, a protonação ocorreria no carbono- α ¹⁰.

MODELO II:



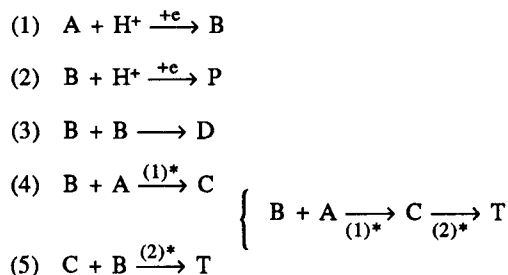
Neste modelo a adiponitrila é produzida através da dimerização das moléculas do radical-anion (B). Apenas as etapas (1) e (2) envolvem transferências eletrônicas.

MODELO III:



Este modelo difere do anterior em relação a seqüência em que ocorrem dimerização e protonação. Neste caso o radical-anion é protonado e posteriormente ocorre a dimerização.

MODELO IV:



Nesta proposta, (1)* é uma etapa lenta, e supõe-se a formação de um intermediário radical-livre B, resultante da protonação do radical-anion inicial, comum a três reações competitivas que conduzem à adiponitrila, ao trímero e à propionitrila.

Adotou-se o tratamento cinético dos modelos descrito por Haines e colaboradores¹¹. Os parâmetros importantes na caracterização dos sistemas considerados são: μ , espessura da camada reacional (m); S, área superficial do eletrodo por unidade de volume (m^{-1}); t, tempo de reação (s); C_i , concentração da espécie i ($mol.m^{-3}$); k_j , constante química de velocidade da etapa j (s^{-1}); k_{Fj} , constante eletroquímica de velocidade da etapa j ($m.s^{-1}$); V, volume da célula (m^3); N_P , N_T e N_D , número de mol de propionitrila, trímero e adiponitrila respectivamente; I, densidade de corrente ($A.m^{-2}$). Não serão considerados nas análises subprodutos tais como hidrogênio, compostos organo-metálicos, polímeros formados via mecanismo radicalar, produtos resultantes da hidrólise do grupo nitrila em meio ácido, β -hidroxipropionitrila e éter β,β' -dicianoetilico provenientes da cianoetilação da água em meio básico, por serem formados em quantidades muito pequenas.

ANÁLISE MATEMÁTICA

Os sistemas de equações diferenciais correspondentes aos diferentes modelos de reação tiveram solução numérica através do método de Runge-Kutta de 4ª ordem¹⁶, mediante o processo iterativo sugerido por Haines et al¹¹. Numa primeira aproximação adotou-se inclinações de Tafel idênticas para as etapas eletroquímicas ($\beta_1 = \beta_2 = \beta_5$), a igualdade entre os valores das constantes químicas ($k_1 = k_2 = k_5$) e o valor da constante de velocidade para a primeira etapa eletroquímica como sendo:

$$k_{F1} = \frac{I}{F \cdot C_A} \quad (1),$$

onde F é a constante de Faraday.

O valor numérico de partida para a constante k_1 , o termo químico da constante eletroquímica k_{F1} , foi estimado tomando como base a equação (1). Depois de inúmeras tentativas, chegou-se ao valor fixo de $3,5 \cdot 10^{-5} m.s^{-1}$ como o que conduzia ao melhor ajuste frente aos dados experimentais.

Para que a corrente se mantenha constante enquanto a acrilonitrila é consumida, faz-se necessário um aumento na voltagem aplicada ao sistema, o que acarreta variações nas constantes eletroquímicas k_{Fi} . Partindo da equação de Tafel para as etapas eletroquímicas (1), (2) e (5) do modelo I, chega-se às relações:

$$k_{F2} = k_2 \cdot (k_{F1}/k_1)^{\beta_2/\beta_1} \quad (2)$$

$$k_{F5} = k_5 \cdot (k_{F1}/k_1)^{\beta_5/\beta_1} \quad (3)$$

que permitem, dentro do processo iterativo de determinação de k_{F1} , a atualização de k_{F2} e k_{F5} para cada passo do cálculo. O primeiro valor melhorado de k_{F1} é o calculado através da expressão do balanço de correntes.

A estimativa inicial de k_{F1} (eq.1) é comparada com o valor calculado pelo balanço de correntes e passa a ser corrigida dentro do método iterativo até que a diferença entre os dois valores calculados seja menor que 0,1%. O novo valor de k_{F1} é utilizado na determinação dos números de mol de adiponitrila (D), propionitrila (P) e do produto trimérico (T), para uma conversão de 50% de acrilonitrila, para os diversos modelos considerados.

RESULTADOS

Diagnóstico e Seleção do Mecanismo

A Fig. 1 mostra as curvas obtidas por simulação para cada um dos modelos e os dados experimentais relativos ao efeito da concentração inicial de acrilonitrila sobre a distribuição dos produtos.

Os resultados experimentais referentes a uma conversão de 50% do substrato, indicam, para baixas cargas iniciais de acrilonitrila, uma acentuada tendência à formação de propionitrila em detrimento do dímero. Baizer⁶, trabalhando com densidades de corrente de 3 a 12 A/dm², estabeleceu um limite mínimo de 10% para a concentração inicial de acrilonitrila, para que se obtivesse uma alta seletividade na hidrodimerização. Beck¹⁰, Asahara *et al.*¹⁵ e outros autores mencionam baixos rendimentos para a dimerização nestas condições. Este comportamento provavelmente se deve a um excesso de transporte da acrilonitrila para a superfície do catodo facilitando o processo, energeticamente desfavorável, de recebimento de 2e⁻ por molécula¹⁰.

As curvas de simulação referentes à propionitrila e à adiponitrila, para o esquema I, apresentam intensa curvatura para concentrações inferiores a 2% de acrilonitrila, acompanhando claramente o comportamento experimental. Tal tendência não é observada para os outros esquemas mecanísticos. Haines *et al.*¹¹ não obtiveram resultados satisfatórios para a simulação do processo nestas condições, para nenhum dos modelos propostos.

O aumento de concentração de acrilonitrila favorece a oligomerização, resultando numa queda no rendimento de propionitrila paralelamente a um aumento na formação de trímero. Este comportamento é reproduzido pelos quatros modelos considerados.

A Fig. 2 demonstra que a densidade de corrente não é um parâmetro tão crítico para o processo quanto a carga inicial de acrilonitrila. Estes resultados permitem descartar um mecanismo via radicais livres⁵. O mecanismo I é o único a apresentar um declínio na produção do dímero e favorecimento do trímero para baixas densidades de corrente em conformidade com a expectativa experimental. A formação do trímero é uma reação homogênea que se passa no seio da solução e é menos dependente da densidade de corrente na superfície do catodo.

Um aumento da densidade de corrente facilita as reações eletroquímicas heterogêneas na interface catodo/solução e o efeito é semelhante ao da diminuição na concentração do substrato sobre a distribuição de produtos, ou seja, um aumento na formação da propionitrila, as custas de uma redução dos ganhos em trímero e dímero. Esta tendência pode ser observada para os modelos I e II. A concordância entre os dados experimentais e a curva de simulação na avaliação do efeito da densidade de corrente é especialmente importante para a utilização do modelo com fins industriais, pelo fato de implicar mais diretamente em fatores econômicos.

Os esquemas III e IV apresentam concordâncias muito insatisfatórias com os dados experimentais, principalmente com relação ao efeito da concentração (Fig.1). Embora o modelo II dê resultados razoáveis, o esquema mecanístico I apresenta incontestavelmente o melhor ajuste teórico-experimental. Para baixos valores de I (<1000 Am⁻²), o modelo I é o único a apresentar diminuição no rendimento de adiponitrila e favorecimento na formação de trímero. Tal comportamento não tem sido descrito até agora na literatura¹⁰⁻¹⁵.

Escolha de Parâmetros

Numa primeira tentativa de definir as inclinações de Tafel para as etapas eletroquímicas do esquema I, foram simulados os efeitos da concentração inicial de acrilonitrila e da densidade de corrente para razões β_2/β_1 diferentes, conforme Fig. 3, já que a avaliação de diferentes razões β_5/β_1 conduz ao valor 1,0 como o mais adequado. Em relação à concentração inicial do substrato constatou-se um melhor ajuste teórico-experimental que o verificado na Fig. 1. No entanto, os melhores resultados relativos ao efeito de densidade de corrente, correspondem às razões (1,0;1,0) e (1,5;1,0). Assim, preliminarmente, a escolha do mecanismo I com razões de Tafel,

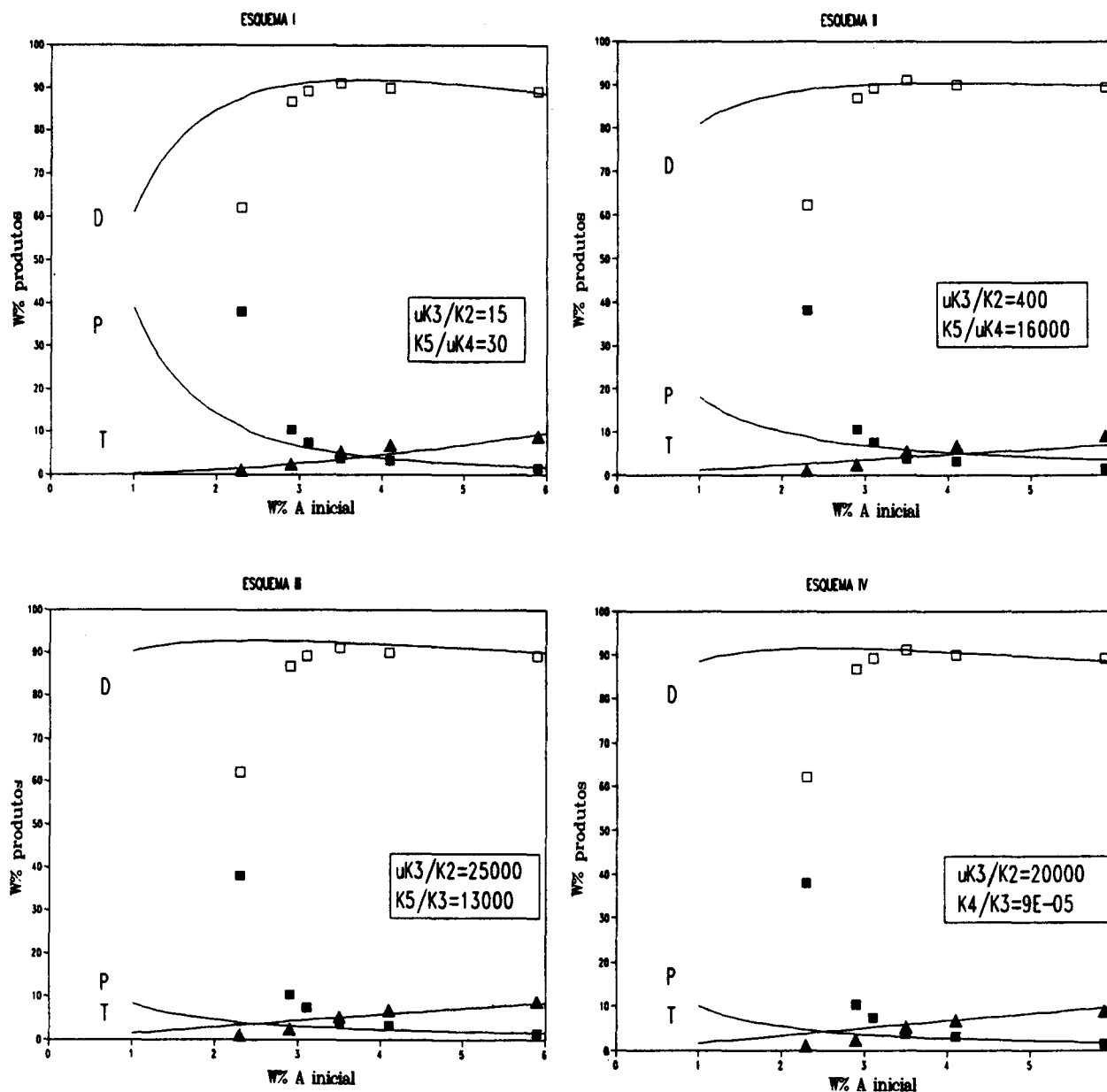


Figura 1. Efeito da carga inicial de acrilonitrila sobre a distribuição de produtos (W% Produtos) para os esquemas mecânicos I, II, III e IV; $I=2200 \text{ A.m}^{-2}$, $\beta_2/\beta_1=1,0$. Dados experimentais¹²: □ adiponitrila (D), ■ propionitrila (P), ▲ trímero (T).

$\beta_2/\beta_1 = 1,5$ e $\beta_5/\beta_1 = 1,0$, foi considerada a mais acertada.

A melhor qualidade dos resultados obtidos no presente trabalho em relação àqueles descritos por Haines *et al.*¹¹, para baixas concentrações de substrato, torna-se evidente pela observação da Fig.3. Por exemplo uma concentração inicial de acrilonitrila de 2% corresponde à formação de 14% ($\beta_2/\beta_1 = 1,0$), 16% ($\beta_2/\beta_1 = 1,5$) e 19% ($\beta_5/\beta_1 = 2,0$) de propionitrila enquanto que os valores correspondentes da literatura são respectivamente 6%, 11% e 15%. No que diz respeito a adiponitrila a correspondência seria de 85%, 83% e 79% para 92%, 85% e 80%, estes obtidos por Haines *et al.*, a despeito do erro de escala presente na Fig.6 da referência [11].

Determinação das constantes de velocidade

Verifica-se que as constantes de velocidade das etapas químicas e eletroquímicas podem ser agrupadas na forma de razões do tipo $\mu k_3/k_2$ e $K_{F5}/\mu k_4$. Estas relações são determina-

das dentro do processo iterativo a partir de estimativas de $\mu k_3/k_2$ e $k_5/\mu k_4$, e da consideração $k_1 = k_2 = k_5$. As constantes eletroquímicas (k_{F2} e k_{F5}) são então calculadas através das eqs. 2 e 3, utilizando o valor otimizado de k_{F1} correspondente.

A Fig.4 mostra as simulações dos efeitos dos parâmetros de operação sobre as curvas de distribuição, para o modelo I, empregando diferentes razões para as constantes de velocidade. Os valores $\mu k_3/k_2 = 15 \text{ mol}^{-1}$ e $k_5/\mu k_4 = 30 \text{ l mol}^{-1}$ são os que correspondem a maior adequação da simulação com os dados experimentais de Childs e Walters. Em geral, observa-se que os resultados mostram-se extremamente sensíveis às condições de operação; assim, modificações drásticas e simultâneas nos valores de concentração inicial dos reagentes e de densidade de corrente, implicam sempre em uma nova estimativa dos parâmetros considerados. Esta severa dependência justifica-se pelo fato de "μ" não ser um parâmetro intrínseco do processo, sendo pelo contrário muito sensível às condições hidrodinâmicas do meio. A literatura omite esta dificuldade na parametrização¹¹.

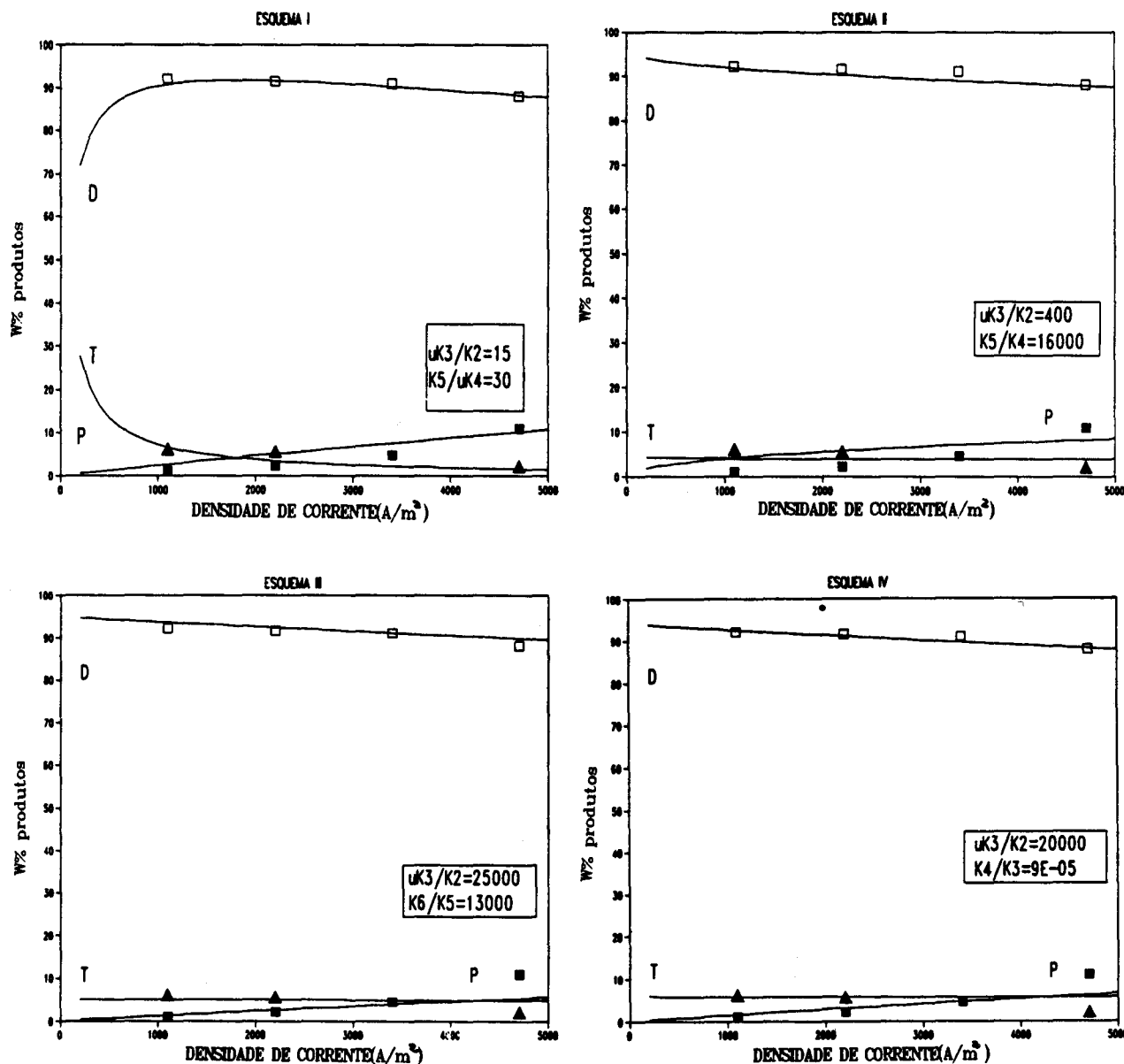


Figura 2. Efeito da densidade de corrente (I) sobre a distribuição de produtos (W% de Produtos) para os esquemas mecanísticos I, II, III e IV; $C_{AO}=3,54\%$, $\beta_2/\beta_1=1,0$. Dados experimentais¹²: \square adiponitrila (D), \blacksquare propionitrila (P), \blacktriangle trímero (T).

Refinamento na escolha dos parâmetros de Tafel

Definidos os parâmetros cinéticos anteriores, faz-se necessária uma avaliação mais refinada das relações entre as inclinações de Tafel para o mecanismo I adotado. Uma ampla varredura de valores para as relações β_2/β_1 e β_5/β_1 indicou que as razões preliminarmente escolhidas mostraram-se efetivamente as mais adequadas.

Reavaliação do modelo I

A adequação do mecanismo I, com relações de Tafel $\beta_2/\beta_1 = 1,5$ e $\beta_5/\beta_1 = 1,0$, para a descrição da eletrossíntese da adiponitrila foi testada para condições de operação diferentes das de Childs e Walters¹².

As Fig.5a e b simulam os efeitos da densidade de corrente e da concentração inicial de acrilonitrila, respectivamente, sobre a distribuição de produtos, para as condições de Asahara *et al.*¹⁵: $I=365 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ e $C_{AO}=40\%$. Os resultados são bastante razoáveis, mostrando assim a flexibilidade do modelo proposto.

A Fig. 6 mostra o efeito da concentração inicial de substrato sobre a distribuição de produtos nas condições de Beck¹⁰: $I=2000 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ e $C_{AO}=20\%$. O modelo novamente mostra-se satisfatório, já que há estreita concordância entre os valores teóricos e os resultados experimentais.

Distribuição de produtos ao longo da eletrólise

Os resultados obtidos por meio de simulação para o efeito da concentração residual de acrilonitrila sobre a formação de produtos, ao longo da eletrólise, adotado o modelo mecanístico I, estão de acordo com os resultados experimentais de Childs e Walters¹² e Asahara *et al.*¹⁵. Na medida em que ocorre redução na concentração de substrato, cai a taxa de formação de monômero hydrogenado. Tal fato se deve à predominância da etapa eletroquímica (2) da reação, em relação à etapa química (3), como consequência do aumento do potencial do eletrodo.

A utilização dos parâmetros intrínsecos, definidos para o processo batelada, em regime galvanostático, mostra-se inadequada quando aplicada às condições operacionais dos proces-

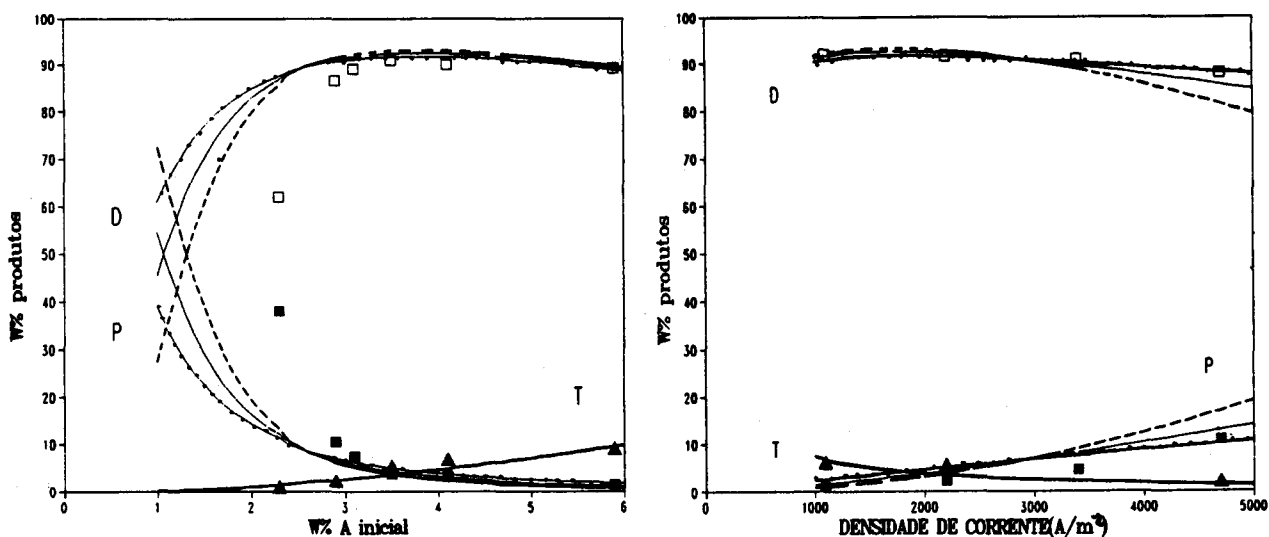


Figura 3. a) Efeito da concentração inicial de acrilonitrila ($I=2200 \text{ A.m}^{-2}$) e da b) densidade de corrente ($C_{AO}=3,54\%$) sobre a distribuição de produtos para o esquema I, com $\beta_2/\beta_1=1$, para diferentes razões β_2/β_1 : (....) $\beta_2/\beta_1=1,0$; (—) $\beta_2/\beta_1=1,5$; (---) $\beta_2/\beta_1=2,0$. Dados experimentais¹²: □ adiponitrila (D), ■ propionitrila (P) e ▲ trímero (T).

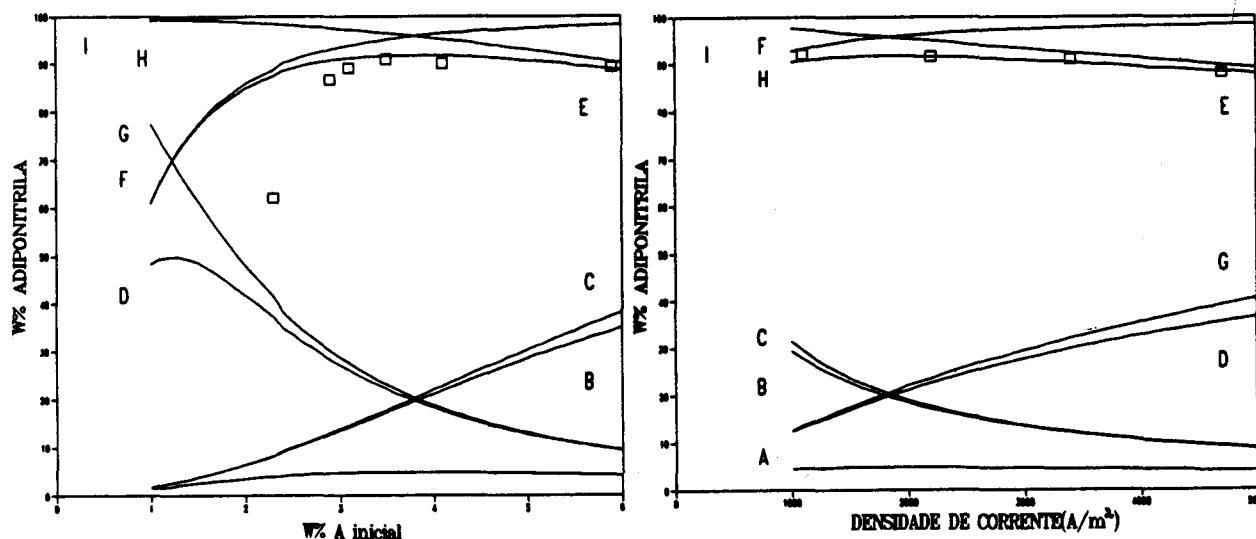


Figura 4. a) Efeito da concentração inicial de acrilonitrila ($I=2200 \text{ A.m}^{-2}$) e b) da densidade de corrente ($C_{AO}=3,54\%$), sobre o rendimento de adiponitrila para o esquema mecanístico I, para diferentes valores de $\mu k_1/k_2$ e $k_1/\mu k_2$. A ($\mu k_1/k_2=0,15$; $k_1/\mu k_2=0,30$), B (0,15; 30), C (0,15; 3000), D (15; 0,30), E (15; 30), F (15; 3000), G (1500; 0,30), H (1500; 30), I (1500; 3000).

tos industriais de produção de adiponitrila (reatores CSTR). A Fig. 7 permite comparar a evolução do rendimento em dímero, ao longo da eletrólise, como função da quantidade de acrilonitrila remanescente no meio reacional para três condições de operação diferentes: Batelada ($I=2200 \text{ A.m}^{-2}$ e $C_{AO}=3,54\%$)¹², CSTR₁ ($I=4500 \text{ A.m}^{-2}$ e $C_{AO}=32,21\%$)¹⁴ e CSTR₂ ($I=1000 \text{ A.m}^{-2}$ e $C_{AO}=50,24\%$)¹⁰.

Os resultados referentes às condições de Beck (CSTR₂) apresentam um desvio bastante mais intenso do que os de Danly (CSTR₁) em relação ao processo batelada. Tal constatação se deve a uma maior velocidade de fluxo eletrolítico praticada nas condições CSTR₁, tornando-a mais semelhante à condição batelada, em que os reagentes são vigorosamente homogêneos. A inclusão de limitações hidrodinâmicas típicas de condições CSTR (fluxo contínuo) permite uma modelação mais fiel aos resultados referentes à eletrossíntese industrial da adiponitrila. Tais resultados serão objeto de futuras publicações.

CONCLUSÕES

A metodologia apresentada e desenvolvida no presente trabalho mostrou-se bastante satisfatória na seleção do mecanismo e na determinação dos parâmetros intrínsecos para a eletrohidrodimerização da acrilonitrila, sob condições de macroeletrolise galvanostática. A utilização desta abordagem na análise de outros sistemas eletroquímicos é de especial interesse devido à escassez e à brevidade da literatura que trata da simulação de processos eletro-orgânicos. A existência de grupos de pesquisadores brasileiros que dominem estas técnicas de simulação, utilizando recursos computacionais pouco sofisticados, é de grande importância para a emergente indústria nacional, pela economia, segurança e rapidez que apresentam frente aos ensaios tradicionais em reatores.

Analisando-se as ferramentas matemáticas empregadas pode-se concluir que a metodologia da simulação é de baixa complexidade, sendo assim acessível a profissionais sem for-

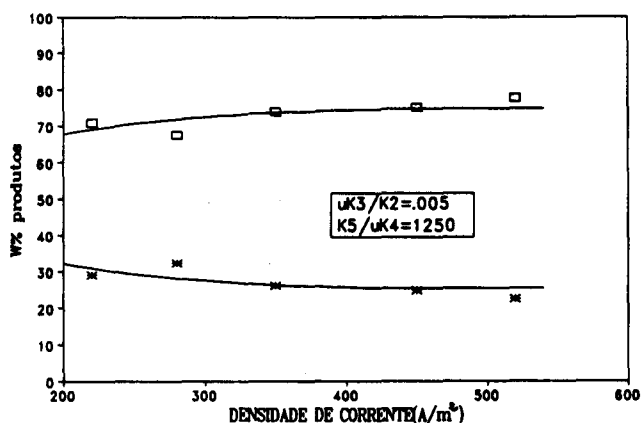
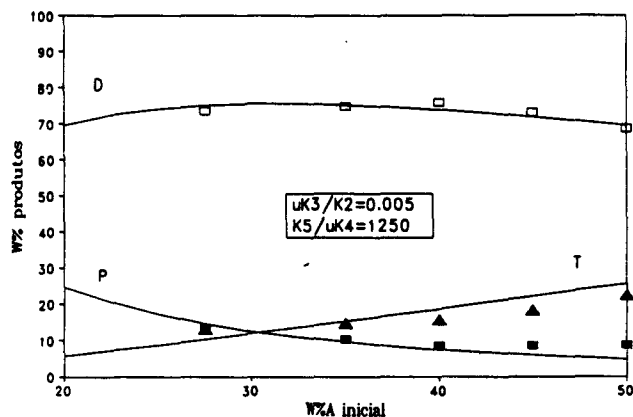


Figura 5. Efeito da densidade de corrente e da concentração inicial de acrilonitrila sobre a formação de produtos nas condições de Asahara et al.¹⁵, para uma conversão de 20%. Dados experimentais: □ adiponitrila (D), * subprodutos, ■ propionitrila (P), ▲ trímero (T).

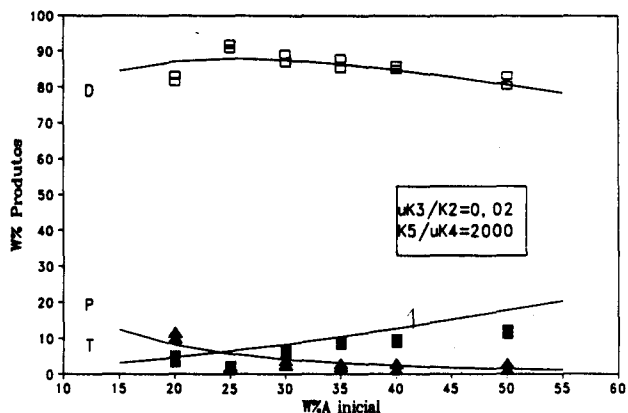


Figura 6. Efeito da concentração inicial de acrilonitrila (W% A inicial) sobre a distribuição de produtos (W% Produtos) nas condições de Beck¹⁰: $I=2000 \text{ A.m}^{-2}$ e conversão de acrilonitrila = 50%.

mação matemática específica.

Os resultados de simulação apontam para o mesmo modelo I (acoplamento radical-anion/substrato) proposto na literatura, porém as curvas teóricas obtidas neste trabalho são indubitavelmente mais fiéis aos resultados experimentais. No tratamento utilizado a parametrização é realizada pelo método de

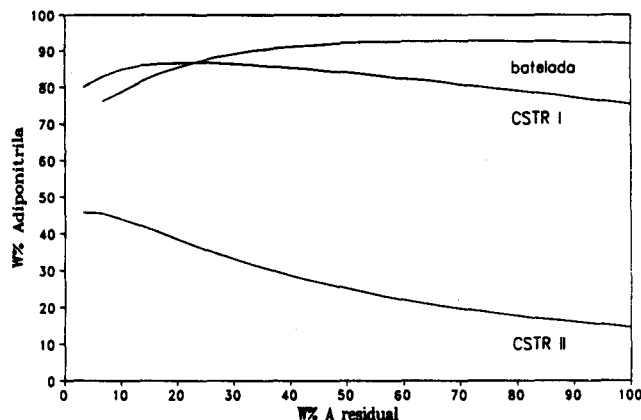


Figura 7. Efeito da concentração residual de acrilonitrila (W% A residual) sobre os rendimentos em adiponitrila ao longo de uma eletrólise para as seguintes condições de operação: Batelada ($I = 2200 \text{ A.m}^{-2}$, $C_{A0}=3,54\%$); $CSTR_1$ ($I = 4500 \text{ A.m}^{-2}$, $C_{A0}=32,2\%$) e $CSTR_2$ ($I = 1000 \text{ A.m}^{-2}$, $C_{A0} = 50,2\%$).

tentativas e erros, sendo que, quanto mais refinada a seleção dos parâmetros, principalmente no que diz respeito ao valor de partida para o termo químico da constante eletroquímica da etapa lenta, melhores concordâncias teórico-experimentais são observadas. Por outro lado, uma certa parametrização possui limites restritos de validade, não suportando mudanças drásticas e simultâneas nas condições operacionais. Esta limitação não é mencionada na literatura.

O modelo selecionado é razoavelmente versátil, pois, quando submetido a condições experimentais bastante diversificadas, apresentou sempre uma grande adequação.

AGRADECIMENTOS

A CAPES/PICD pelo apoio financeiro e ao Dr. Alain Dugueyt, da RHODIA S/A, pelas informações.

REFERÊNCIAS

1. Wagenkecht, J. H.; *J. Chem. Educ.*, (1984), **60**, 1984.
2. Dugueyt, A.; Atividade Intermediária Fibras e Polímeros, Rhodia, S/A, Grupo Rhône-Poulenc, Fax recebido em 28/09/92.
3. Manual Econômico da Indústria Química (MEIC), STI/Ministério da Indústria e Comércio, (1991), 2.
4. Bayer, O. *Angew. Chem.*, (1949), **61**, 229.
5. Knunyants, I. L. e Vyazankin, N. S., *Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R., Otdel. Khim. Nauk*, (1957), 2238.
6. Baizer, M. M., *Tetrahedron Lett.*, (1963), **15**, 973.
7. Baizer, M. M., *J. Electrochem. Soc.*, (1964), **11**, 2.
8. Platonova, M. N., *J. Anal. Chem. U.S.S.R.*, (1956), **11**, 317.
9. Arad, Y.; Levy, M.; Miller, I. R.; Vofsi, D.; *J. Electrochem. Soc.*, (1967), **114**, 899.
10. Beck, F.; *Angew. Chem. Int. Ed.*, (1972), **11**, 760.
11. Haines, A. N.; McConvey, I. F. e Scott, K.; *Electrochimica Acta*, (1985), **30**, 291.
12. Childs, W. V. e Walters, H. C.; *Hydrocarbon Process.*, (1978), **11**.
13. Danly, D. D.; *Chem. Ind.*, (1979), **7**, 439.
14. Beck, F.; *J. Appl. Electrochem.*, (1972), **2**, 59.
15. Asahara, T.; Seno, M.; Arai, T.; *Bull. Chem. Soc. Japan*, (1969), **42**, 1319.
16. Shoup, T. E.; "Numerical Methods", Prentice Hall, Inc., New Jersey, (1984).
17. Bockris, J. O'M.; Reddy, A. K. N.; "Modern Electrochemistry", Plenum Press, New York, (1970).
18. Albrecht, B.; Wiegand, W.; Brown, D.; "QuickBASIC, guia do usuário", Makron Books, McGraw-Hill, São Paulo, (1991).