

SIMULAÇÃO DA ELETRO-HIDRODIMERIZAÇÃO-GALVANOSTÁTICA DA ACRILONITRILA EM REGIME DE FLUXO CONTÍNUO (CSTR)

Claudia D. Guedes e Breno Marques da Silva

Departamento de Química/ ICEB - Universidade Federal de Ouro Preto - Campus Universitário - 35400-000 - Ouro Preto - MG

Recebido em 29/1/93; cópia revisada em 12/5/93

A radical-anion/substrate mechanism was used to construct a model for the galvanostatic macroelectrolysis of acrylonitrile to produce adiponitrile under CSTR operation (Constant Stirred Tank Reactor), as suggested by Haines et al., with a different and more refined parametrization. The resulting model has been applied to industrial conditions of continuous flow without considerations of mass transport limitations. It has reproduced very well the experimental data. In addition, equations and a surface of optimization have been obtained. These have allowed the determination of parameters which lead to Adiponitrile yield improvements.

Keywords: adiponitrile; electrochemical simulation; electrohydrodimerization.

INTRODUÇÃO

A adiponitrila é um intermediário na produção do Nylon 6,6 e sua fabricação constitui o mais importante processo eletrossintético atualmente em operação. A capacidade mundial instalada é de 305 mil toneladas/ano em centros industriais nos Estados Unidos, Inglaterra, Japão e Brasil¹. A operação da unidade brasileira em Camaçari, Ba, teve início em 1984, com produção de 30000 ton/ano, coincidindo com a desativação de uma instalação destinada à produção de adiponitrila via ácido adípico localizada no município de Paulínia, SP².

A síntese eletroquímica de compostos orgânicos começou a ser pesquisada no século dezenove. Em 1834 Faraday, após formular suas leis da eletrólise, ficou intrigado com o comportamento dos sais de ácidos orgânicos, que ao serem eletrolisados desobedeciam aparentemente as suas previsões. Por exemplo, no caso do ácido acético o produto obtido era o etano. Faraday havia descoberto o acoplamento por descarboxilação oxidativa³. Herman Kolbe investigou esta reação em 1849 utilizando ácidos graxos de cadeia longa, inaugurando assim a eletroquímica orgânica. A síntese de Kolbe é ainda hoje utilizada na produção de diácidos de cadeia longa a partir de diácidos de baixo peso molecular.

Nos anos vinte vários processos industriais eletroquímicos foram implementados tais como a redução do nitrobenzeno a benzidina, da piridina a piperidina e da glicose/manose a sorbitol/manitol. No entanto o aparecimento da hidrogenação catalítica, usada intensamente pela indústria petroquímica, tornou a eletrossíntese, e outros processos tradicionais, como a fermentação, não competitivos. Os principais problemas econômicos em relação à eletroquímica diziam respeito a tendência a corrosão e facilidade de *envenenamento* dos eletrodos, a pouca disponibilidade de materiais para confecção de membranas porosas e a problemas de controle de operação das células.

A situação mudou drasticamente em torno de 1960 quando a Nalco Chemical comercializou um processo eletroquímico de produção de chumbo tetraetil. Em 1965 a Monsanto introduziu o processo de eletrossíntese da adiponitrila, desenvolvido por Manuel M. Baizer⁴. Estes acontecimentos constituíram um despertar do potencial da química eletro-orgânica tanto no meio acadêmico quanto no industrial. Vários livros novos⁵⁻¹¹ sobre o assunto apareceram e os químicos orgânicos descobri-

ram que as fronteiras da eletroquímica iam bem além da polarografia, da síntese de Kolbe e dos processos conhecidos de oxidação ou redução de grupos funcionais¹². Os físico-químicos empenharam-se no desenvolvimento de métodos altamente sofisticados para a elucidação dos mecanismos das reações eletroquímicas.

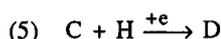
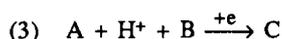
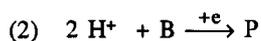
O ano de 1973 trouxe, junto com a crise do petróleo e o surgimento de uma consciência ecológica, um novo fôlego para a eletrossíntese orgânica. Processos que até o momento constituíam opções pouco econômicas passaram a ser revistos dentro da nova ótica. A procura de novas fontes de matérias-primas e de processos que envolvessem um menor consumo de energia, a preocupação crescente com problemas ambientais e, principalmente, a busca de tecnologias de produção de compostos mais altamente substituídos que os derivados do petróleo conduziram ao maior desenvolvimento dos processos eletroquímicos.

Em 1949, Bayer¹³ publicou um artigo sobre a importância comercial da redução da acrilonitrila a adiponitrila, no entanto, apenas em 1964 foi desenvolvido, na Monsanto Company, um processo industrial com este fim. Manuel Baizer⁴, baseado em trabalhos anteriores realizados por Knunyants¹⁵, desenvolveu uma investigação sistemática sobre a eletrólise de soluções concentradas de acrilonitrila em solução aquosa de p-toluenosulfonato de tetraetilamônio, com eletrodos de chumbo e mercúrio. Foram obtidos altos rendimentos em adiponitrila e eficiências de corrente próximas a 100%, trabalhando com células divididas por um diafragma.

Em 1972 Beck¹⁶ publicou um extenso trabalho sobre aspectos técnicos, eletroquímicos e preparativos da dimerização catódica e chamou atenção sobre as vantagens na utilização de células não-divididas sobre aquelas envolvendo membranas de troca iônica como diafragmas. Este sistema representaria uma diminuição significativa nos gastos com energia e investimentos¹⁷.

Childs e Walters¹⁸⁻¹⁹, da Philips Petroleum Co., publicaram detalhes sobre o papel do cátion diretivo no processo de hidrodimerização da acrilonitrila, e sobre os efeitos de diversos parâmetros de operação em processos tipo batelada e fluxo contínuo.

Danly²⁰, em 1981, relatou os avanços observados na tecnologia de hidrodimerização que resultaram na ampliação da produção mundial em cerca de dez vezes, nos últimos quinze



onde : A = acrilonitrila: (CH₂CHCN)

B = Intermediário radical-anion: (CH₂CHCN) ou (CH₂CHCN)

P = propionitrila: (CH₃CH₂CN)

C = intermediário: (CNCH₂CH₂CH₂CHCN)

T = trímero: (CNCH₂CH₂CNCH₂CH₂CH₂CN)

D = adiponitrila: (CNCH₂CH₂CH₂CH₂CN)

No modelo reacional considera-se que as reações têm velocidades independentes da [H⁺] e são muito rápidas, ocorrendo numa estreita região próxima à superfície do eletrodo, de espessura μ (m).

O mecanismo, cuja seleção baseou-se em dados experimentais de um processo tipo batelada^{21,24}, foi testado para condições de operação industrial (CSTR). As variáveis do processo são os parâmetros operacionais vazão Q (m³.s⁻¹), densidade de corrente I (A.m⁻²) e concentração inicial de acrilonitrila C_{AO}(mol.m⁻³).

No modelo proposto são desconsiderados os gradientes de concentração que se estabelecem na célula eletrolítica, em especial na camada reacional frente ao eletrodo. Tal simplificação diminui a complexidade do tratamento matemático, sem restringir a aplicabilidade do modelo às condições experimentais usuais de baixos tempos de residência.

As constantes eletroquímicas, referentes às etapas heterogêneas (1), (2) e (5) e mais aquela correspondente à formação de hidrogênio gasoso (k_{F6}), obedecem a uma cinética do tipo Tafel e são expressas pela relação:

$$k_{Fi} = k_i \cdot e^{\beta_i \cdot E} \quad (1)$$

onde k_{Fi} (m.s⁻¹) é a constante eletroquímica de velocidade da etapa i, k_i (s⁻¹) é a constante química de velocidade correspondente, β_i é a inclinação de Tafel da etapa eletroquímica i e E o sobrepotencial do eletrodo (V).

As relações β₂/β₁ e β₅/β₁ serão tomadas respectivamente como 1,5 e 1,0, conforme resultados prévios^{21,24}, enquanto que β₆/β₁ será unitário por simplificação. Os valores das relações μk₃/k₂ = 15 e k₅/μk₄ = 30 ou 40 foram também adotados com base em resultados anteriores²⁴, enquanto que Haines *et al.*²¹ utilizaram, respectivamente, 40 e 15.

Análise Matemática

No algoritmo matemático adotado, o mesmo utilizado por Haines e colaboradores²¹, faz-se inicialmente um balanço material para a acrilonitrila, considerando-se o reator com vazão volumétrica Q (m³.s⁻¹), com área específica S (m⁻¹), e volume V (m⁻¹). Define-se o parâmetro de operação, γ (s.m³), inversamente proporcional à velocidade linear de fluxo, como:

$$\gamma = S.V/Q \quad (2)$$

O balanço de massas para a acrilonitrila e dado por :

$$Q.C_{AO} = Q.C_A + S.V(k_{F1}.C_A + \mu k_3.C_A.C_B + \mu k_4.C_A.C_C) \quad (3)$$

onde C_j é a concentração da espécie j no meio reacional. Considerando-se que todo intermediário formado é consumido, é possível estabelecer uma condição de estado estacionário para B (intermediário radical-anion) e C (intermediário radical livre dimérico). A substituição dos valores de C_B e C_C na equação do balanço material de acrilonitrila leva a uma equação

de terceiro grau em C_A, com coeficientes Δ(1), Δ(2), Δ(3) e Δ(4) :

$$\Delta(4).C_A^3 + \Delta(3).C_A^2 + \Delta(2).C_A + \Delta(1) = 0 \quad (4)$$

onde :

$$\Delta(1) = a.b.C_A^0 \quad (5)$$

$$\Delta(2) = \gamma.(b.\mu k_4.a.\mu k_3).C_A^0 - a.b.c \quad (6)$$

$$\Delta(3) = \gamma^2.\mu k_3.\mu k_4.C_A^0 - \gamma.c.(b.\mu k_4 + a.\mu k_3) - \gamma^2.a.\mu k_3.k_{F1} \quad (7)$$

$$\Delta(4) = -\gamma^2.m k_3.m k_4.(1 + 3.\gamma.k_{F1}) \quad (8)$$

sendo : a = (1 + γ.k_{F5}), b = (1 + γ.k_{F2}) e c = (1 + γ.k_{F1}).

As equações (5-8) diferem em alguns termos daquelas conhecidas na literatura²¹. As soluções reais da equação (4) fornecem os valores de concentração de acrilonitrila que satisfazem o balanço de massas e de corrente²¹. No rastreamento das soluções reais positivas para a equação (4) deve ser levada em conta a possibilidade de existência de raízes reais múltiplas. Tal situação, quando existente, implica no aparecimento de fenômenos de bifurcação, caracterizados por extrema instabilidade físico-química dos sistemas²⁸.

Numa primeira tentativa de parametrização das constantes de velocidade, assumiu-se o valor de k₁ exatamente igual ao adotado no regime batelada²⁴, e também as constantes químicas k₂, k₅ e k₆ foram consideradas idênticas. Todavia, os resultados finais de distribuição de produtos assim obtidos quando confrontados com dados experimentais de produção industrial foram insatisfatórios, sugerindo novas estimativas. As condições hidrodinâmicas de operação, assim como as cargas iniciais de substrato para os processos industriais são radicalmente diferentes daquelas utilizadas em escala de laboratório (batelada), o que justifica a nova parametrização.

Os valores de partida para as constantes químicas, com melhor adequação aos dados de produção, são: k₁ = 7.10⁻⁶.s⁻¹, k₂ = k₁, k₅ = 20.k₁, k₆ = 12.k₁ (condição de Danly) e k₆ = 40.k₁ (condição de Beck). O estabelecimento destas relações obedeceu a critérios puramente matemáticos resultantes da confrontação de curvas de simulação com os dados experimentais. Os valores 12 e 40 para a razão k₆/k₁ por exemplo, retratam a maior tendência observada de formação de H₂(g) nas condições de Beck do que nas de Danly. As constantes químicas constituem parâmetros intrínsecos do processo cuja determinação rigorosa exigiria estudos complementares de microeletrolise do substrato. Os dados de macroeletrolise conduzem a um modelo extremamente simplificado, onde se verifica grande sensibilidade das razões entre as constantes físico-químicas às condições hidrodinâmicas e de concentração do meio. Tal constatação sugere um significado mais amplo para estas razões; elas seriam compostas tanto de parâmetros de natureza química quanto operacional.

Dentro de um processo iterativo^{21,24} o valor de k_{F1} é otimizado, assim como os valores das outras constantes de velocidade eletroquímicas, com precisão superior a 99%. Estes parâmetros cinéticos são então utilizados na determinação das densidades de corrente parciais de formação de cada um dos produtos e também no cálculo das correspondentes eficiências de corrente.

Resultados

O efeito da vazão ou fluxo (Q), representado pelo parâmetro de operação γ, sobre a distribuição de produtos, é avaliado respectivamente, em intervalos numéricos que incluem as condições de Danly (γ = 72500 s.m⁻¹, I = 4500A.m⁻² e C_{AO} = 6040 mol.m⁻³) e de Beck (γ = 725000 s.m⁻¹, I = 1000 A.m⁻² e C_{AO} = 9420 mol.m⁻³).

A Fig. 2 apresenta os efeitos da densidade de corrente e do parâmetro de operação γ sobre as eficiências de corrente,

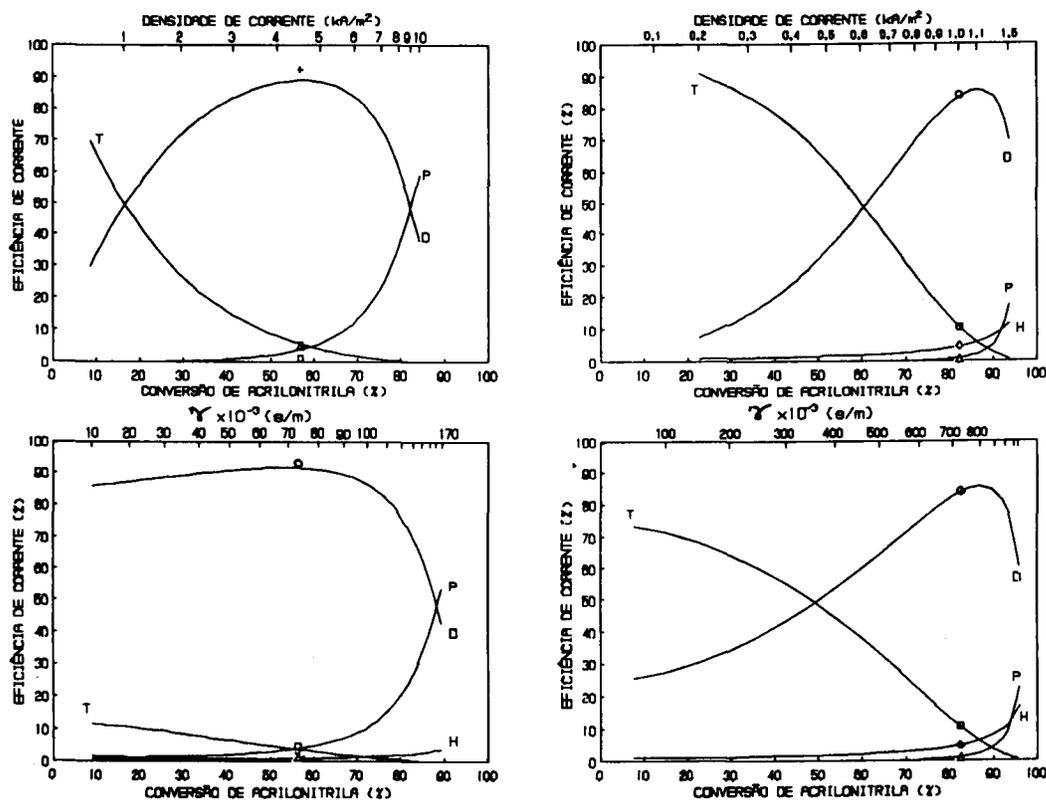


Figura 2. Simulação do efeito dos parâmetros de operação I (a,b) e γ (c,d) sobre as eficiências de corrente para uma operação do tipo CSTR: (a,c) nas regiões de Danly (b, d) e nas regiões de Beck. Dados experimentais de Danly²⁰ e de Beck¹⁶: \circ adiponitrila (D), \square trímero (T), Δ propionitrila (P), \diamond hidrogênio (H).

em confrontação com os dados experimentais relatados por Beck¹⁶ e Danly²⁰. Verifica-se que o efeito destes parâmetros operacionais sobre a distribuição ponderal de produtos resulta em curvas absolutamente análogas às apresentadas na Fig.2. Em todos estes casos, as curvas aqui obtidas apresentam tendências semelhantes àquelas publicadas por outros autores²¹, embora a parametrização adotada bem como outro equacionamento matemático (eq.5-8) resultem em curvas numericamente diferentes. A densidade de corrente, que no processo batelada não se mostrou uma variável crítica²⁴, tem um efeito crucial na escolha das condições ótimas de operação industrial. As tendências aqui observadas embora semelhantes àquelas do processo de macroeletrolise são mais drasticamente afetadas pela densidade de corrente. Baixas correntes correspondem a baixas conversões de acrilonitrila e uma preponderância do trímero sobre a adiponitrila, praticamente não havendo formação de monômero. Na medida em que a densidade de corrente aumenta, crescem as conversões e a quantidade de propionitrila, cai a formação de trímero e a produção de adiponitrila é incrementada atingindo rendimentos na faixa dos 90%.

Observa-se ainda que as condições próximas àquela sugerida por Danly são menos afetadas por variações de corrente que as correspondentes condições de Beck. As curvas simuladas na Fig. 2a correspondem a valores de densidade de corrente mais elevados e maiores fluxos hidrodinâmicos, justificando assim suas maiores semelhanças com as curvas da eletrólise preparativa²⁴. A idéia de se querer aumentar indefinidamente o valor de densidade de corrente com o intuito de maximizar o rendimento em adiponitrila é frontalmente rejeitada pelas curvas de simulação.

As Figs. 2c e d mostram o efeito do parâmetro de operação γ sobre a distribuição de produtos nas condições de Danly e Beck, respectivamente. Em ambos os casos constata-se que γ

tem um efeito bastante análogo à densidade de corrente. A observação dos pontos correspondentes aos resultados experimentais torna claro que, tendo como base a maximização de adiponitrila e a minimização de subprodutos, as condições de operação poderiam ser ainda mais otimizadas, principalmente para as condições de Beck. As condições de Danly determinam um alto rendimento de adiponitrila em toda faixa de γ estudada, provavelmente como consequência de um valor elevado de I (4500 A.m^{-2}) que desfavorece a formação de trímero.

Nas regiões de Danly a produção de hidrogênio não é tão significativa quanto a que se observa nas faixas de operação de Beck, onde tal gás chega a competir com a propionitrila para altas conversões. Assim, uma otimização das condições de Beck parece trazer certas complicações no processo produtivo. Por exemplo, a formação mais intensa de bolhas de hidrogênio diminui a área ativa do catodo, aumentando o sobrepotencial requerido, e reduzindo a vida útil do eletrodo devido a processos de empolamento e fragilização por hidrogênio.

Otimização do processo

Os efeitos simultâneos dos parâmetros de operação C_{AO} , γ e I sobre o rendimento em adiponitrila foram intensamente investigados em suas faixas usuais de trabalho. Observa-se que definidas quaisquer duas variáveis de operação existe sempre um valor para a terceira que implica na maximização do rendimento em adiponitrila. Em decorrência disto, este conjunto de três valores são aqui denominados parâmetros de operação otimizados (C_{AO}^* , I^* e γ^*). Constatou-se que estes parâmetros mantêm uma relação funcional entre si, e que, quando submetidos a uma regressão não-linear²⁹ fornecem a seguinte equação :

$$C_{AO}^* = 4,326 - 2,806 \cdot 10^{-6} \cdot \gamma^* + 1,157 \cdot 10^{-3} \cdot I^* + 5,382 \cdot 10^{-8} \cdot I^* \cdot \gamma^* \quad (9)$$

com coeficiente de correlação igual a 0,999. Esta equação em três variáveis define uma superfície 3-D de otimização para o processo CSTR sem limitações no transporte de massa (Fig. 3).

Do ponto de vista exclusivamente teórico, qualquer situação de operação industrial cujo ponto representativo (C_{AO} , I e γ) não esteja contido nessa superfície, seria uma condição produtivamente desfavorável em proporção ao afastamento da superfície. As condições usuais de Danly e Beck têm pontos ligeiramente afastados da superfície, porém outros fatores químicos, operacionais ou econômicos, não abordados no presente trabalho, poderiam eventualmente justificar suas escolhas. Introduzidos os valores numéricos de I e γ correspondentes às condições de Beck e Danly, respectivamente, na eq.(9), é possível calcular as cargas iniciais otimizadas para estas duas situações. Em ambos os casos encontram-se valores ideais de concentração inicial de acrilonitrila cerca de 19% inferiores àqueles adotados na operação industrial. Assim, os pontos representativos das condições de Danly e Beck estão deslocados em relação à superfície otimizada em cerca de 19% na direção do eixo das concentrações. Por outro lado, a Fig.3 mostra que, sem levar em conta as outras variáveis de projeto e processo, que também influenciam as condições ótimas de operação, é muito sugestivo o uso de concentrações iniciais menores associadas a correntes mais baixas nas mesmas condições de velocidade de fluxo ou vazão. Por exemplo, para $\gamma = 100.000 \text{ s.m}^{-1}$ seriam obtidas ótimas condições de produção com $C_{AO} = 10\%$ e $I = 900 \text{ A.m}^{-2}$.

Os resultados de simulação, apresentados nas Fig.2 e 3, mostram que o modelo considerado apresenta soluções matemáticas estáveis dentro da faixa de parametrização analisada. Assim, descontinuidades nas curvas simuladas, resultantes de raízes reais múltiplas positivas, estão sempre ausentes. O

modelo cinético adotado contem um grande número de etapas, o que poderia favorecer o aparecimento de soluções matemáticas instáveis, ou seja, fenômenos de bifurcação. Todavia, não há qualquer referência na literatura sobre tais ocorrências em conformidade com os resultados teóricos aqui descritos.

CONCLUSÕES

A metodologia apresentada e desenvolvida no presente trabalho tornou possível a elaboração de um modelo otimizado de operação industrial para a eletrohidrodimerização da acrilonitrila. A economia, segurança e rapidez proporcionadas pelas técnicas de simulação são extremamente vantajosas em relação aos ensaios tradicionais em plantas piloto.

A inclusão de várias etapas eletroquímicas na análise dos sistemas CSTR, sem consideração das limitações impostas pelo transporte de massa, exigiu soluções numéricas do tipo Runge-Kutta. Estas soluções matemáticas são estáveis, dentro dos limites explorados, não se verificando o fenômeno de bifurcação.

A comparação entre as duas condições básicas de operação industrial CSTR propostas por Danly e Beck foi realizada. É possível concluir que a condição de Beck é operacionalmente mais restrita que a de Danly principalmente no que diz respeito à liberdade de variação da densidade de corrente.

Foram obtidas equações otimizadas relacionando os parâmetros de operação CSTR que conduzem ao máximo rendimento em adiponitrila. Estas equações constituem ferramentas de grande utilidade na avaliação teórica de uma dada situação de produção industrial. Observa-se que as concentrações iniciais de Danly e Beck ultrapassam em cerca de 19% as concentrações ideais. Todavia outros fatores físico-químicos, operacionais ou econômicos podem eventualmente justificar tais escolhas.

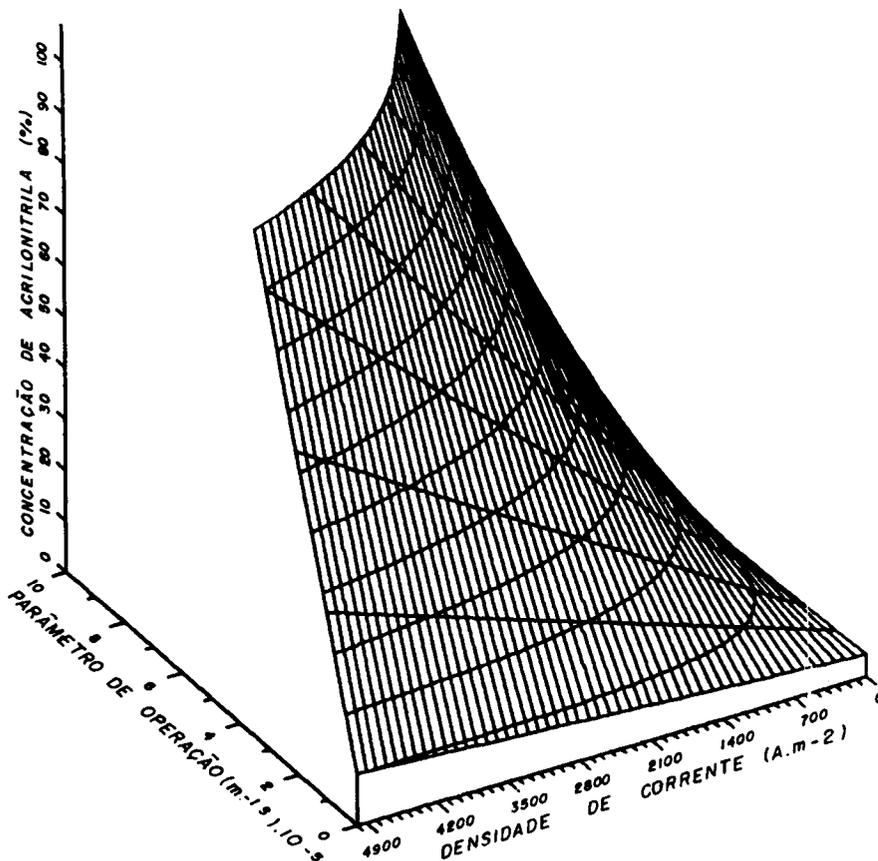


Figura 3. Superfície obtida por simulação representando as condições otimizadas de operação CSTR sem incluir limitações no transporte de massa (eq.9).

AGRADECIMENTOS

Ao PICD/CAPES e a Rhodia S/A, através do Dr. Alain Dugueyt, pelas informações prestadas.

REFERÊNCIAS

1. Dugueyt, A.; Atividade Intermediária Fibras e Polímeros, Rhodia S/A, Grupo Rhilne-Poulenc, Fax recebido em 28/09/92.
2. Manual Econômico da Indústria Química (MEIC), STI/Ministério da Indústria e Comércio, (1991), 2.
3. Jansen, R.; *Chem. Eng. News*, (1984), **62**, 43.
4. Baizer, M.M.; *Chem. Ind.*, (1979), **7**, 435.
5. Tomilov, A.P.; "The electrochemistry of Organic Compounds", Halsted Press, New York, (1972).
6. Fry, A.J.; "Synthetic Organic Electrochemistry", Harper and Row, New York, (1972).
7. Baizer, M.M.; "Organic Electrochemistry", Marcel Dekker Inc., New York, (1973).
8. Beck, F.; "Elektroorganische Chemie", Verlag Chemie, Weinheim, FRG, (1974).
9. Weinberg, N.L.; "Techniques of Electro-organic Synthesis", Wiley-Interscience, New York, Part I (1974), Part II (1975).
10. Sawyer, D.T.; Roberts Jr., J.L.; "Experimental Electrochem. for Chemists", Wiley-Interscience, New York, (1974).
11. Ross, S.; Finkelstein, M.; Rudd, E.F.; "Anodic Oxidation", Academic Press, New York, (1975).
12. Baizer, M.M.; *J. Appl. Electrochem.*, (1980), **10**, 285.
13. Bayer, O.; *Angew. Chem.*, (1949), **61**, 229.
14. Baizer, M.M.; *J. Electrochem. Soc.*, (1964), **11**, 2.
15. Knunyants, I.L.; Vyazankin, N.S., *Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R., Otdel. Khim. Nauk*, (1957), **2238**.
16. Beck, F.; *Angew. Chem. Int. Edit.*, (1972), **11**, 9.
17. Beck, F., *J. Appl. Electrochem.*, (1972), **2**, 59.
18. Childs, W.V.; Walters, H.C.; *Hydrocarbon Process.*, (1978), **11**.
19. Childs, W.V.; Walters, H.C.; *Electro-organic Synthesis Technology*, (1979), **75**, 19; AIChE Symposium Series n-185, (1979).
20. Danly, D.D.; *Chem. Ind.*, (1979) **7**, 439.
21. Haines, A.N.; McConvey, I.F.; Scott, K.; *Electrochimica Acta*, (1985), **30**, 291.
22. Scott, K.; McConvey, I.F.; Henderson, J.; *J. Appl. Electrochem.*, (1987), **17**, 329.
23. Scott, A.N.; McConvey, I.F.; Henderson, J.; *Chem. Eng. Science*, (1988), **43**, 8, 2001.
24. Guedes, C.D.; Marques da Silva, B.; *Quím. Nova*, (1993), **5**, 419.
25. Shoup, T.E.; "Numerical Methods", Prentice Hall, Inc., New Jersey, (1984).
26. Bockris, J.O'M.; Reddy, A.K.N.; "Modern Electrochemistry" Plenum Press, New York, (1970).
27. Albrecht, B.; Wiegand, W.; Brown, D.; "QuickBASIC, guia do usuário", Makron Books, McGraw-Hill, São Paulo, (1991).
28. Steen, L.A.; *Science News*, (1975), **5**, 1.
29. Koonin, S.E.; "Computational Physics", The Benjamin/Cummings Publishing Company, Inc., Menlo Park, California, (1986).