SIMULAÇÃO E ANÁLISE HIDRODINÂMICA DA ELETRO-HIDRODIMERIZAÇÃO DA ACRILONITRILA EM REGIME DE FLUXO CONTÍNUO (CSTR)

Claudia Dumans Guedes e Breno Marques da Silva
Departamento de Química da Universidade Federal de Ouro Preto - ICEB - Campus do Morro do Cruzeiro - 35400-000 - Ouro Preto - MG

Recebido em 31/8/93; cópia revisada em 2/2/94

A radical-anion/substrate model for the electrohydrodimerization of acrilonitrile was employed to simulate the industrial conditions of production of adiponitrile under continuous flow. This CSTR (*Constant Stirred Tank Reactor*) model has included mass transport limitations. The gradients established between the concentration of the substrate stream entering the cell and that close to the cathode surface have been studied as a function of the mass transport coefficient (k_L) and of the current density (I). An optimization surface has been constructed allowing the determination of operational conditions which should improve the yield of adiponitrile.

Keywords: adiponitrile; electrohydrodimerization; electrochemical simulation.

INTRODUÇÃO

Neste estudo são utilizadas técnicas de modelamento e simulação na otimização do processo de eletro-hidrodimerização da acrilonitrila em regime de fluxo contínuo para a produção industrial de adiponitrila (CSTR - *Constant Stirred Tank Reactor*). Esta abordagem permite investigar o efeito de parâmetros operacionais sobre o desempenho do sistema eletroquímico, de forma rápida, segura e principalmente econômica.

Um tratamento similar foi empregado em trabalhos anteriores na seleção do mecanismo da eletrossíntese da adiponitrila[1,2] a partir de dados experimentais de macroeletrólise galvanostática, assim como na descrição do processo em regime de fluxo contínuo, sem considerações de transporte de massas[1,3].

No presente trabalho, embora admitindo algum sacrifício da complexidade do mecanismo adotado, procura-se estudar os efeitos hidrodinâmicos, em especial, a velocidade de transporte material, sobre as condições ótimas de operação industrial.

METODOLOGIA

Na análise dos processos eletroquímicos adotou-se uma cinética clássica do tipo Tafel para as transferências eletrônicas[4].

As equações diferenciais relativas às equações de velocidade químicas, resultantes da análise cinética do esquema reacional adotado, foram solucionadas por via analítica.

Os programas computacionais foram redigidos em linguagem BASIC, e compilados pelo *software* QUICKBASIC versão 4.5[5]. As rotinas gráficas utilizaram os *softwares* QUATRO-PRO e SURF.

CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO

As condições experimentais CSTR adotadas na prática industrial são as seguintes[6]:

- operação galvanostática: a faixa usual de densidades de corrente (I) de produção vai de 1 até 4 $kA.m^{-2}$;
- condições isotérmicas;
- células não-divididas;
- limitações práticas no transporte de massa: velocidade de fluxo (v) da ordem de 1 $m.s^{-1}$;
- vazão (Q)controlada por rotâmetros, na faixa de 1 a $6.10^{-3}m.^3s^{-1}$;
- área catódica total = 3 m^2;
- espaçamento entre eletrodos = 2 mm .

Na situação experimental típica sugerida para este tipo de reator, aqui denominada de condição de Scott[6], utilizam-se os seguintes parâmetros de operação: I = 2000 $A.m^{-2}$, Q = $3.10^{-3}m^3.s^{-1}$ e C_{AO} = 750 $mol.m^{-3}$, onde C_{AO} é a concentração inicial de acrilonitrila.

As taxas de conversão de acrilonitrila por passe ficam restritas no máximo a 5%.

MODELO REACIONAL

Os principais gradientes de concentração de acrilonitrila que se estabelecem no interior da célula eletroquímica são considerados na análise. Existe um primeiro gradiente entre a concentração de substrato presente no seio da massa reacional que flui para o interior da célula (C_{AO}) e aquela de chegada na superfície do cátodo (C^s_{AO}), cujo valor depende do coeficiente de transporte de massa (k_L). Um segundo gradiente que se manifesta na superfície do eletrodo entre as concentrações de chegada (C^s_{AO}) e de saída (C^s_A) da acrilonitrila, cujo valor é função de parâmetros operacionais da eletrólise. Finalmente, há um terceiro gradiente, envolvendo as concentrações de saída, uma rente à superfície do eletrodo (C^s_A) e outra no seio do fluxo (C^s_A), gradiente este dependente da eficácia do transporte de massa. A Fig.1 ilustra esquematicamente estes três perfis limites de concentração para uma situação típica de eletrólise com fluxo contínuo (CSTR).

O seguinte modelo reacional de acoplamento radical-anion/acrilonitrila, proposto por Beck[7] e adotado em trabalho anteriores dos autores[2,3], é utilizado:

(1) $A + e \rightarrow B$

(2) $B + e + 2H^+ \rightarrow P$

(3) $B + A + H^+ \rightarrow C$

(4) $C + A + H^+ + e \rightarrow T$

(5) $C + H^+ + e \rightarrow D$

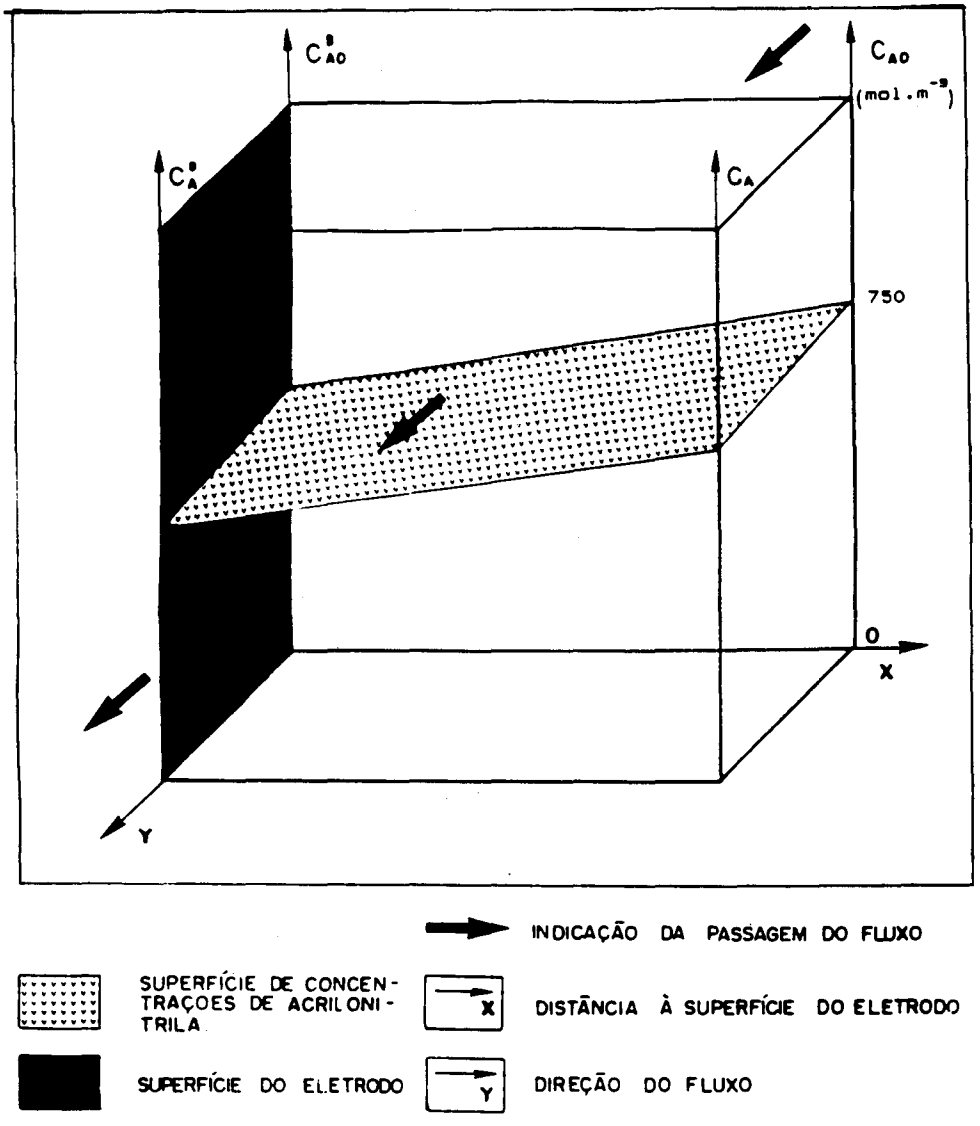

Figura 1. Ilustração dos perfis de concentração típicos para uma operação CSTR, incluindo limitações no transporte de massa.

onde:
A - Acrilonitrila: (CH_2CHCN)
B - Intermediário: $(CH_2CHCN)^{\bar{\cdot}}$ ou $^{\bar{\cdot}}(CHCH_2CN)$
P - Propionitrila: (CH_3CH_2CN)
C = Intermediário: ($CNCH_2CH_2CH_2CHCN$)
T = Trímero: ($CNCH_2CH_2CNCHCH_2CH_2CH_2CN$)
D = Adiponitrila: ($CNCH_2CH_2CH_2CH_2CN$)

A reação de formação de hidrogênio é considerada, tomando como base os resultados experimentais de Beck[7] e Danly[8], que estabelecem o consumo na produção de hidrogênio em torno de 5% (α) da corrente total. As concentrações dos intermediários B e C são tomadas como estacionárias.

A etapa eletroquímica de formação do radical-anion (etapa (1) do modelo) é tratada como determinante da velocidade global do processo (RDS) e a densidade de corrente total é composta de duas parcelas:

$$I = I_H + I_{PO} \qquad (1)$$

onde, I_H é a corrente de produção de $H_{2(g)}$ (α.I/100) e I_{PO} é a corrente relativa aos produtos orgânicos ($n.F.k_{F1}.C^s_A$), onde n é o número de elétrons envolvidos na etapa eletroquímica considerada, F = constante de Faraday e k_{F1} = constante eletroquímica de velocidade da etapa (1).

ANÁLISE MATEMÁTICA

A exclusão das outras etapas de transferências eletrônicas da expressão da densidade de corrente total, diminui em muito a complexidade da análise matemática, e permite a utilização de métodos analíticos na solução das equações diferenciais[6].

Para cada valor de corrente, as concentrações superficiais podem ser calculadas em função das concentrações no seio da solução, e vice-versa, através da relação:

$$C^s_A = C_A - I_{PO}/(n.F.K_L) \qquad (2)$$

obtida pela junção das 1as leis de Faraday e Fick, aplicadas ao conceito de camada de difusão de Nernst.

Assim, partindo da taxa de consumo de acrilonitrila[2]:

$$-dN_A/dt = \sigma.C_A^s\ (\ k_{F1} + \mu k_3.C_B^s + \mu k_4.C_C^s) \qquad (3)$$

e das concentrações de B e C, estacionárias[2], faz-se o balanço material e de correntes, obtendo-se a equação diferencial[6]:

$$\frac{I.(1-\alpha).\sigma}{n_1.F.V} = -\left[\frac{\left(\frac{k_2}{\mu k_3}+C_A^s\right).\left(\frac{k_5}{\mu k_4}+C_A^s\right)}{3\,(C_A^s)^2+b.C_A^s+a}\right].\left(\frac{dC_A^s}{dt}\right) \qquad (4)$$

onde σ é a área total dos eletrodos (m^2), μ é a espessura da camada reacional (m), k_i é a constante química de velocidade da etapa 1 (s^{-1}), V o volume da célula (m^3), t o tempo de residência (s), $a = k_5 . k_2 / k_4 . k_3$ e $b = (2k_5 / k_4 + k_2 / k_3)$.

A integração da equação (4) conduz a seguinte equação[6]:

$$\frac{I.(1-\alpha).\sigma.t}{n.F.V} = \left[\frac{C_A^s}{3}+\left(\frac{\varepsilon}{6}-\frac{b}{18}\right).\ln(X)\right.$$

$$\left.+\left(\frac{b^2-6a}{18}+a-\frac{b.\varepsilon}{6}\right).\frac{1}{U}.\ln\left\{\frac{(6C_A^s+b-U)}{(6C_A^s+b-U)}\right\}\right]_{C_A^s}^{C_{AC}^s} \qquad (5)$$

onde $\varepsilon = (k_2/\mu k_3 + k_5/\mu k_4)$; $X = 3(C_A^s)^2 + b.\ C_A^s + a$; $U = [b^2 - 12a]^{1/2}$ para $(b^2 > 12a)$.

Esta equação integrada é resolvida membro a membro por meio de um método iterativo, até que o erro seja inferior a 0,1%. Utilizam-se os valores de 15,5 e 6000 respectivamente para os parâmetros intrínsecos $k_2/\mu k_3$ e $k_5/\mu k_4$.

Os valores limites de concentração de entrada e de saída da acrilonitrila, obtidos por meio do processo iterativo, são utilizados para a determinação dos números de mol de propionitrila e trímero formados no meio reacional[6].

Em condições de fluxo turbulento, o atrito sofrido pelo fluído é atribuído a sua viscosidade como também a uma força de fricção decorrente das flutuações de velocidade. O número de Reynolds (Re) caracteriza a natureza do fluxo, laminar ou turbulento, em função do diâmetro da tubulação, da viscosidade do fluído e da velocidade de fluxo de massa por unidade de área da seção reta. No caso da célula de eletrodos de placas paralelas, descrita por Danly[8], Scott[6] e colaboradores utilizaram uma correlação do tipo Dittus-Boelter[9] para a determinação empírica do coeficiente k_L de transferência de massa:

$$k_L = \bar{k}.Re^{0,8} \qquad (6)$$

onde $\bar{k} = 3,8.10^{-8}\ m.s^{-1}$

Os resultados semi-empíricos extraídos da Fig.4 da Ref.6 sugerem que existe, para o sistema sob análise, uma relação linear entre o coeficiente de transferência de massa e a vazão volumétrica:

$$k_L(m.s^{-1}) = 8,764 + 1,675.10^{-2}\ Q(m^3.s^{-1}) \qquad (7)$$

Esta expressão é utilizada no presente trabalho na avaliação do efeito da intensidade de fluxo (Q) sobre a distribuição de produtos.

RESULTADOS

Observa-se que o coeficiente de transporte de massa (k_L) tem uma função marcante na definição dos perfis de concentração que se estabelecem no reator e portanto na distribuição dos produtos formados. Do ponto de vista econômico a eficiência no transporte de massa implica na utilização de menores concentrações iniciais de acrilonitrila e de densidades de corrente mais baixas. O fluxo de eletrólito reciclado proveniente do decantador é turbulento, e o estabelecimento da vazão, determinante do tempo de residência da mistura reacional e das taxas de transporte de massa, constitui o ponto chave no dimensionamento e na operação do processo. Assim, mantida a seletividade, qualquer redução no valor operacional da vazão representa diminuição significativa dos gastos com energia.

A Fig. 2 apresenta o efeito da intensidade do fluxo sobre a formação de adiponitrila para diferentes condições de densidade de corrente. O apecto das curvas obtidas confirma os resultados da Fig.4 da Ref.6. A utilização de densidades de corrente mais altas exige maiores vazões para que seja garantida a alta eficiência do processo (maior que 90% em adiponitrila). Para cada densidade de corrente ha um valor limite de vazão abaixo da qual o rendimento em adiponitrila cai bruscamente.

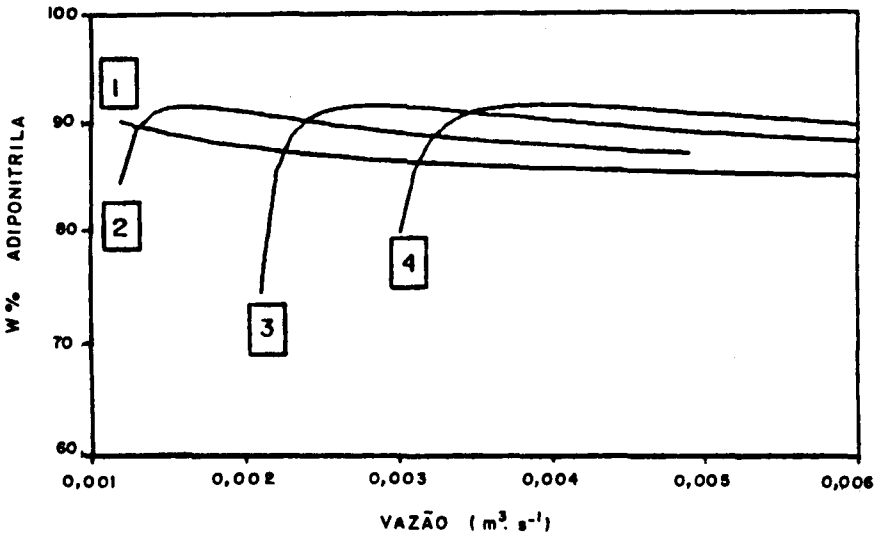

Figura 2. Simulação da dependência da distribuição de produtos em função da vazão para quatro valores de densidade de corrente : (1) 1000 A. m^{-2}, (2) 2000 A. m^{-2}, (3) 3000 A. m^{-2} e (4) 4000 A. m^{-2}.

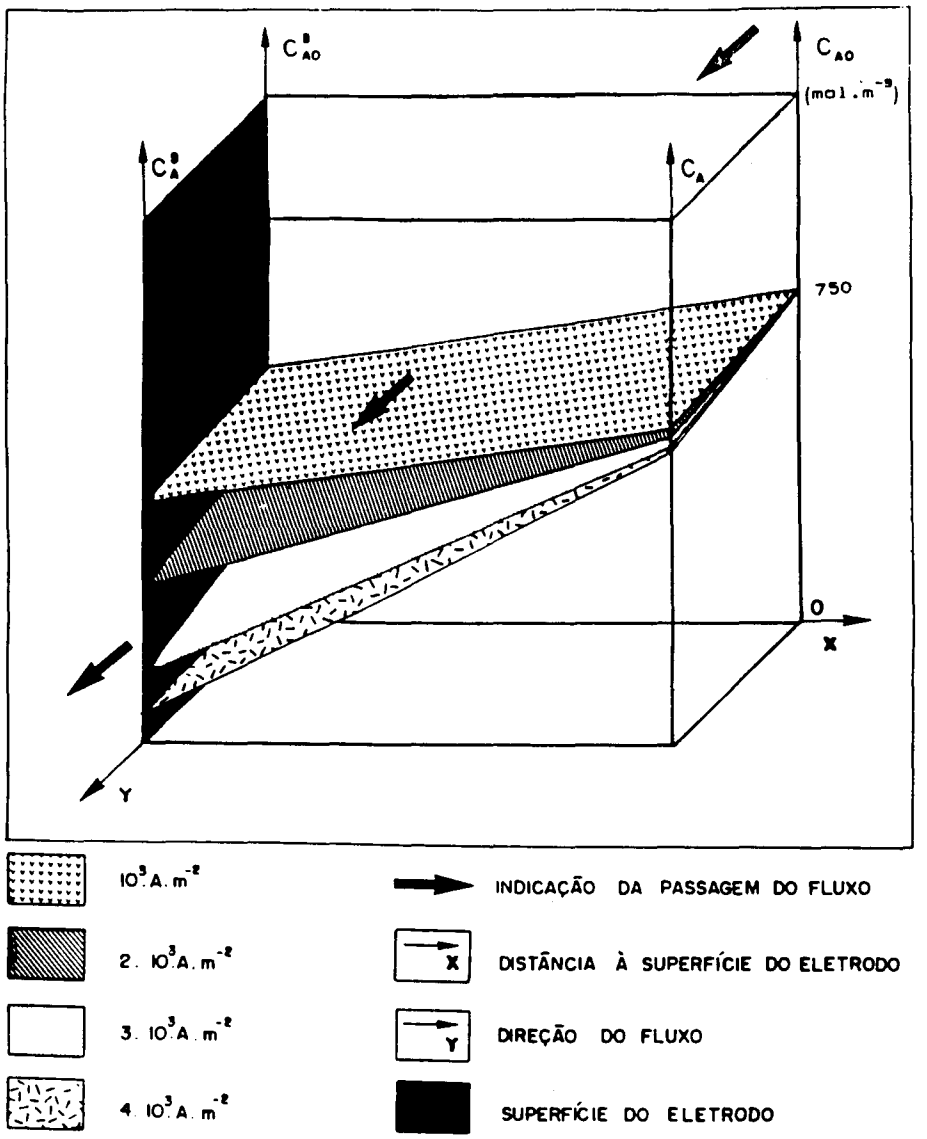

Figura 3. Perfis de concentração de Acrilonitrila existentes na célula eletrolítica, simulados para diferentes valores de densidade de corrente; $Q = 0.003\ m^3.s^{-1}$ e $C_{AO} = 750\ mol.\ m^{-3}$.

Perfis de concentração

A inclusão do coeficiente de transporte de massa na avaliação do efeito da densidade de corrente sobre a distribuição de produtos, fixada a vazão, permite que sejam representados os perfis de concentração de acrilonitrila que se desenvolvem no reator. A Fig. 3 mostra os gradientes de concentração que se manifestam na região frontal à superfície do eletrodo, para $Q = 0{,}003\ m^3.s^{-1}$, $k_L = 5{,}9.10^{-5}\ m.s^{-1}$ e $C_{AO} = 750\ mol.m^{-3}$, referentes a diferentes valores de densidade de corrente. Verifica-se que o gradiente de concentração de acrilonitrila entre o seio da solução e a interface do eletrodo é intensamente afetado pelo aumento da corrente. Por outro lado, na superfície do eletrodo a cinética do processo, definida pelas constantes eletroquímicas, determina um gradiente fixo entre os valores de chegada (C^s_{AO}) e de saída (C^s_A), qualquer que seja a corrente utilizada.

Na Fig. 4, por analogia, analisa-se o efeito do coeficiente de transporte de massa sobre os perfis de concentração de acrilonitrila. O comportamento observado é o oposto ao efeito da densidade de corrente; para uma mesma corrente ($I = 2000\ A.m^{-2}$ e $C_{AO} = 750\ mol.m^{-3}$), quanto maior a eficácia no transporte de massa reacional para a superfície eletródica (maior k_L) menores as diferenças de concentração estabelecidas entre o seio da solução e a interface eletrodo/solução.

Otimização do processo

A avaliação do efeito da concentração inicial de acrilonitrila sobre o rendimento em adiponitrila, para valores definidos de vazão e de densidades de corrente, permite que seja construída uma superfície de otimização para a operação industrial em regime de fluxo contínuo. Para diferentes valores de densidades de corrente e de vazão, foram calculadas as concentrações iniciais de acrilonitrila, correspondentes à formação máxima de adiponitrila. Assim, definidas quaisquer duas variáveis de operação, existe sempre uma terceira que implica na maximização do rendimento em adiponitrila. Estes conjuntos

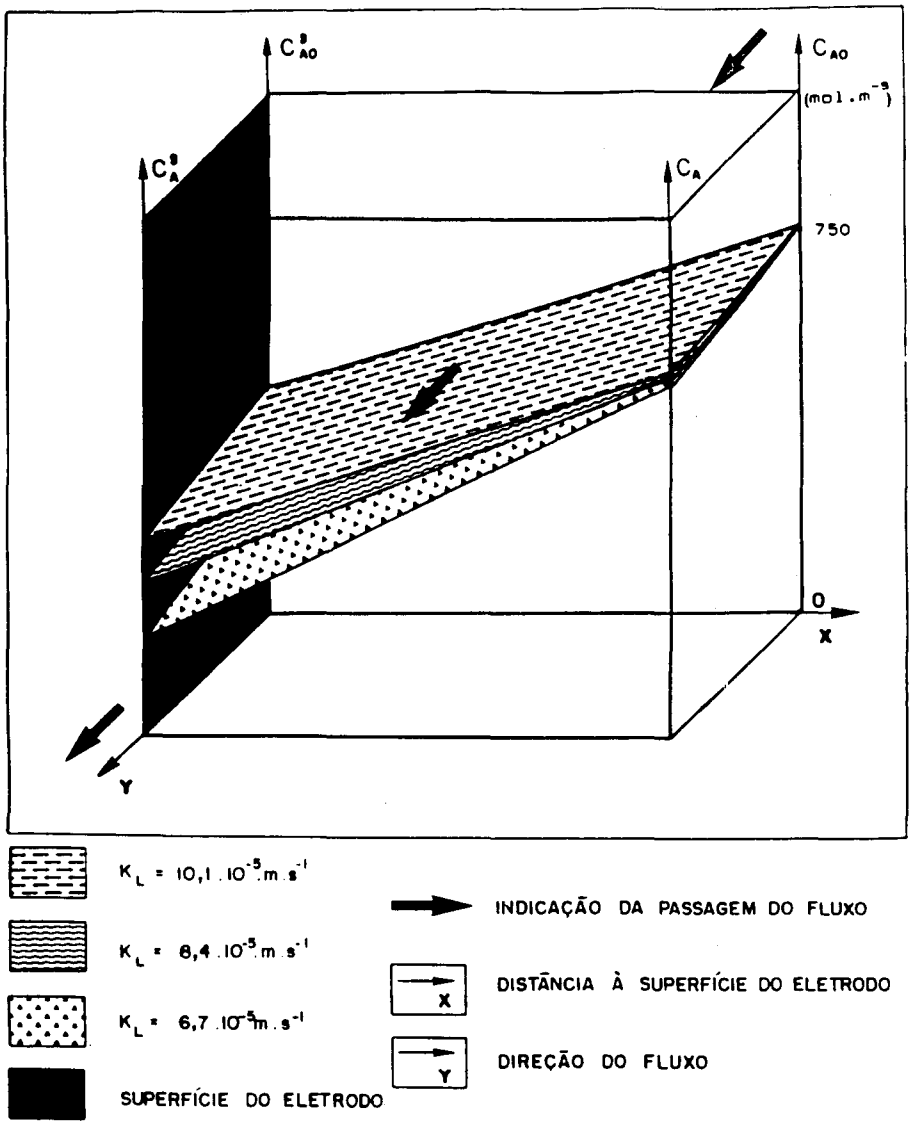

Figura 4. Perfis de concentração de acrilonitrila existentes na célula eletrolítica, simulados para diferentes valores de coeficientes de transporte de massa; I = 2000 $A.m^{-2}$ e C_{AO} = 750 $mol.m^{-3}$.

de três valores são aqui denominados parâmetros de operação otimizados (C^*_{AO}, I* e Q*).

A Fig.5 apresenta a superfície de otimização descrita pela equação :

$$C^*_{AO} = 0{,}935 + 22{,}342\ Q^* + 1{,}093.10^{-3} I^* - 2{,}652.10^{-2}\ I^*\ Q^* \quad (8)$$

com um coeficiente de correlação não linear igual a 0,992.

Esta equação permite criar um padrão de idealidade para a operação CSTR, sob baixos graus de conversão. Introduzindo-se na mesma valores de I_T e Q, típicos da condição de Scott, pode-se calcular a concentração otimizada, que resulta num valor 33% inferior àquele proposto pelo referido autor. O valor prático de Scott, tão acima do padrão teórico de idealidade, parece razoável, quando se considera que o substrato tem maior solubilidade na fase orgânica, não reciclada, do que na fase aquosa que retorna para a célula eletrolítica. O presente modelo não considera a existência do fenômeno de partição entre as duas fases, limitando-se a analisar a composição da fase aquosa.

As Figs. 2-5 mostram soluções matemáticas contínuas. No modelo aqui considerado, na faixa de parametrização utilizada, não são observados fenômenos de bifurcação[10].

CONCLUSÕES

A equação de otimização e sua representação gráfica, que relacionam os parâmetros de operação CSTR ao máximo rendimento em adiponitrila, mostram-se ferramentas de grande utilidade na avaliação teórica de uma dada situação de produção industrial.

Embora o modelo seja ainda um tanto rudimentar é por outro lado promissor no sentido de permitir estabelecer teoricamente as condições experimentais ideais de operação.

A utilização de correntes mais elevadas exige maiores velocidades de fluxo para que seja mantida uma alta eficiência.

A tentativa de se utilizar baixas velocidades do eletrólito, que traria vantagens econômicas (menor consumo de energia na operação de bombas e menos desgaste nas tubulações), é até certos limites impraticável.

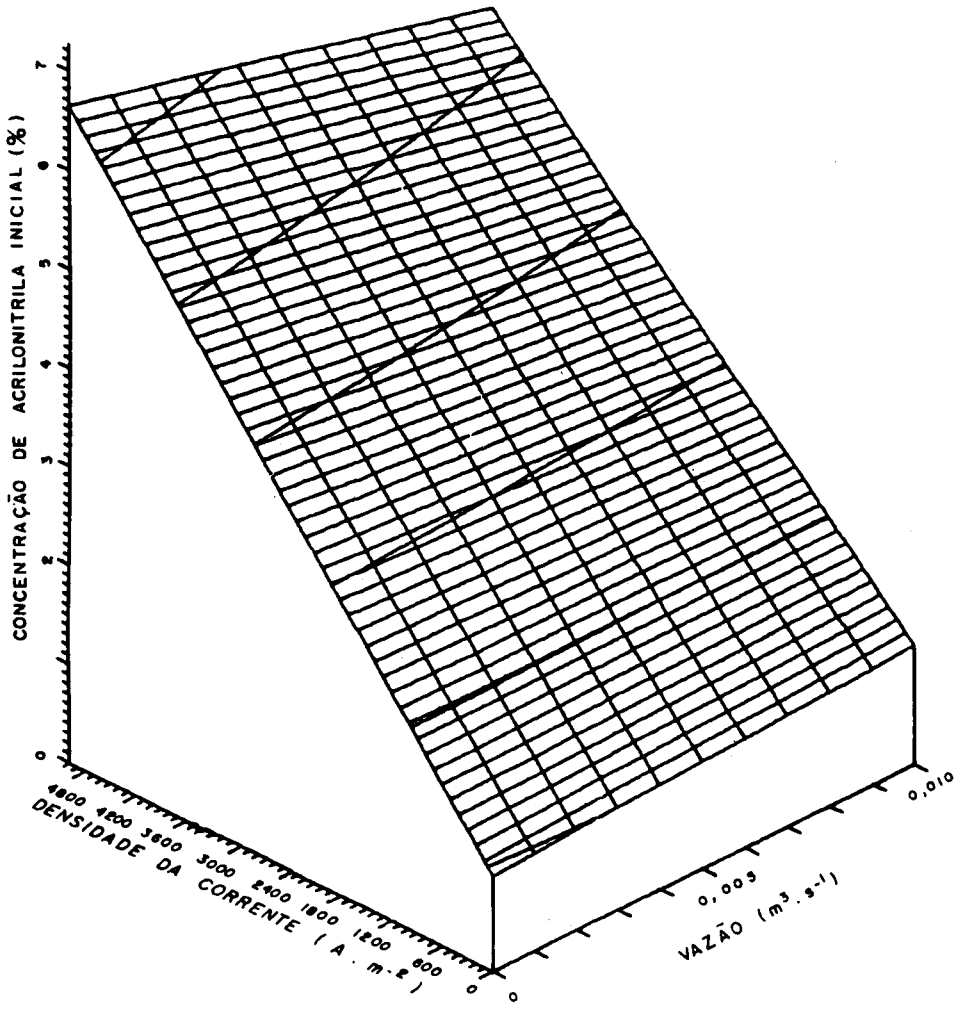

Figura 5. Superfície obtida por simulação representando as condições ideais de operação CSTR, incluindo as limitações no transporte de massa.

REFERÊNCIAS

1. Haines, A.N.e McConvey I.F.e Scott,K.; *Electrochimica Acta*, (1985), **30**, 291.
2. Guedes, C.D. e Marques da Silva,B.; *Quím. Nova*, (1993), **16**, 419.
3. Guedes, C.D. e Marques da Silva,B.; *Quím. Nova*, (1993), **16**, 537.
4. Bockris, J.O'M.; Reddy, A.K.N.; "Modern Electrochemistry", Plenum Press, New York , (1970).
5. Albrecht,B.;Wiegand, W.;Brown, D.; "QuickBASIC, guia do usuário", Makron Books, McGraw-Hill, São Paulo, (1991).
6. Scott, K.; McConvey, I.F.; Henderson, J.; *J. Appl. Electrochem.*, (1987), **17**, 329.
7. Beck,F.; *J. Appl.Electrochem.*, (1972), **2**, 59.
8. Danly, D.D.; *Chem.Ind*, (1979), **7**, 439.
9. Mamoor, G.M.; "Mass Transfer Studies in Plate and Frame Electrochemical Reactors", PhD Thesis, University of Newcastle upon Tyne, UK (1983).
10. Steen, L.A.; *Science News*, (1975), **5**, 1.