



SIMULAÇÃO E ANÁLISE ECONÔMICA DA TRANSESTERIFICAÇÃO DA TRIACETINA VIA CATÁLISE ÁCIDA HETEROGÊNEA COM FOCO NO TIPO DE REATOR E NAS CONDIÇÕES OPERACIONAIS

SIMULATION AND ECONOMIC EVALUATION OF TRIACETIN TRANSESTERIFICATION VIA HETEROGENEOUS ACID CATALYSIS WITH FOCUS ON REACTOR TYPE AND OPERATIONAL CONDITIONS

P. G. GOMES¹, R. L. TEMÓTEO², W. L. S. FARIA¹, F. A. RODRIGUES¹ e D. J. SILVA^{*1}

¹ Universidade Federal de Viçosa, Departamento de Química, Viçosa, Minas Gerais, Brasil

² Universidade Federal de São Carlos, Departamento de Engenharia Química, São Carlos, São Paulo, Brasil

*Autor correspondente. Universidade Federal de Viçosa, Departamento de Química, Viçosa, Minas Gerais, Brasil

Endereço eletrônico: deusanilde@ufv.br (D. J. Silva)

ARTICLE INFO

Article history:

Received 2018-12-05

Accepted 2019-06-28

Available online 2019-06-30

palavras-chave

Zircônia sulfatada

Catalisadores ácidos heterogêneos

Aspen Plus

Engenharia de reações

keywords

Sulfated zirconia

Acid heterogeneous catalysts

Aspen Plus

Reaction engineering

ABSTRACT

This work simulated, using the software Aspen Plus, the sulfated zirconia catalytic activity on the process of triacetin transesterification and the economic viability of the plants were evaluated. In the simulations, the CSTR and PFR performances at 150°C and 12 bar were compared to that at around 60°C and 1 bar. In that last case, the effect of a recycle stream's implantation was analyzed for each reactor type. The minimum sale price for the methyl acetate was the parameter used to determine the most viable plant. The results showed that the configuration with the PFR at 150°C and 12 bar presented the lower sale price, 0.98 USD kg⁻¹, and therefore it was the most economically viable. The operation conditions reduction for the PFR produced the highest sale price. For the CSTR, the reduction produced the second lowest sale price.

RESUMO

Nesse trabalho simulou-se, no programa computacional Aspen Plus, a atividade catalítica da zircônia sulfatada no processo de transesterificação da triacetina e avaliou-se a viabilidade econômica das plantas geradas. Nas simulações realizadas, comparou-se o desempenho dos reatores CSTR e PFR a 150°C e 12 bar com o desempenho dos mesmos em condições de operação mais brandas, em torno de 60°C e 1 bar. Nesse último caso, analisou-se o efeito da implantação de uma corrente de reciclo em cada reator. O preço mínimo de venda (PMV) do acetato de metila foi o parâmetro usado para determinar a planta mais viável. Os resultados mostraram que a configuração com o PFR a 150°C e 12 bar foi a que apresentou o menor PMV, 0,98 USD kg⁻¹, e, portanto, foi a mais economicamente viável. A redução nas condições de operação do PFR gerou os maiores PMVs, já para o CSTR, a redução gerou o segundo menor PMV.

1. INTRODUÇÃO

Segundo a Organização Mundial da Saúde (OMS, 2018), a queima de combustíveis em veículos automotores é atualmente uma das maiores fontes de poluição atmosférica. Além disso, o próprio processo de produção dos combustíveis é responsável pela emissão de poluentes. Por esse motivo, o setor de transportes busca o desenvolvimento de tecnologias que contribuam para a diminuição da emissão de gases do efeito estufa.

A produção de biocombustíveis é um esforço na direção de alcançar uma matriz energética mais sustentável e de diminuir os impactos gerados pela produção e utilização de combustíveis fósseis. A produção de biodiesel, especificamente, faz parte dessa tentativa de tornar menor a poluição do ar. Ele se destaca no cenário de combustíveis renováveis por apresentar alto ganho energético, produzindo 93% mais energia do que a quantidade investida para sua produção e por emitir 41% menos gases do efeito estufa comparado a combustíveis fósseis (HILL et al., 2006).

Seu processo de obtenção mais comum é a transesterificação de óleos vegetais refinados a partir da catálise homogênea básica (KUMAR; TIWARI; GARG, 2013), mas existem atualmente diversos estudos que procuram outros caminhos de produção (GAURAV; NG; REMPEL, 2016; TSAI; LIN; LEE, 2013), que tornem o processo não apenas mais sustentável, como também diminuam os custos de produção.

A catálise heterogênea ácida se apresenta como alternativa promissora, por utilizar catalisadores capazes de serem separados facilmente ao final do processo, por se

apresentarem na forma sólida, e por realizarem a reação de esterificação de ácidos graxos concomitantemente à reação de transesterificação, possibilitando o uso de materiais como óleo de fritura usado, que seriam anteriormente apenas descartados e não reaproveitados.

Frente as vantagens de se utilizar catalisadores heterogêneos ácidos na produção de biodiesel a partir de matéria-prima de baixo custo e com menor impacto ambiental, esse trabalho teve como objetivo geral simular a atividade catalítica da zircônia sulfatada na reação de transesterificação da triacetina, molécula modelo dos triglicerídeos usados como material de partida, servindo como estudo preliminar para avaliar a viabilidade econômica das plantas que fazem aplicação do catalisador.

Os objetivos específicos são analisar o efeito de elevadas temperatura e pressão (150°C e 12 bar, respectivamente) no desempenho de dois tipos de reatores – CSTR e PFR – e comparar com o desempenho dos mesmos sob temperatura e pressão mais baixas (em torno de 60°C e 1 bar, respectivamente). Nas condições mais brandas, avaliou-se o impacto da implementação de uma corrente de reciclo no reator, a fim de saber se esta alternativa diminuiria os custos da planta.

A comparação da performance dos reatores sob diferentes condições de operação e a avaliação da implementação de corrente de reciclo tornam esse trabalho relevante e novo, visto que os estudos encontrados na literatura normalmente comparam diferentes tipos de catálise e não diferentes tipos de reatores.

A Figura 1 mostra a reação usada nesse trabalho.

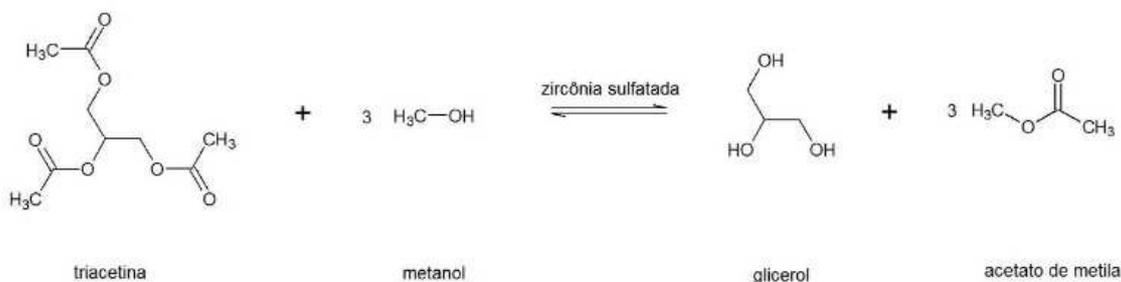


Figura 1 – Reação de transesterificação da triacetina.

Os reagentes triacetina e metanol são transformados em acetato de metila e glicerol por meio da ação catalítica da zircônia sulfatada. A reação, por ser reversível, acontece na presença de excesso de metanol para garantir que ela ocorra no sentido direto.

2. METODOLOGIA

Para simular a atividade catalítica da zircônia sulfatada, foi utilizado o programa computacional Aspen Plus v8.8. Foram realizadas seis simulações, nas quais três apresentaram

o CSTR (*continuous stirred tank reactor*) como reator e as outras três apresentaram o PFR (*plug flow reactor*). Para cada tipo de reator foram desenvolvidas uma simulação com condições de elevadas temperatura e pressão (150°C e 12 bar), como é encontrado normalmente na literatura para a catálise ácida (MANSIR et al., 2016; GAURAV; NG; REMPEL, 2016), e duas com condições mais brandas (em torno de 60°C e 1 bar), sendo que nestas condições, foi implementada uma taxa de reciclo para que o tempo de reação fosse o menor possível.

Na construção das simulações, na aba “*Properties*” foram adicionados os componentes participantes da reação de

transesterificação, os quais foram a triacetina, o metanol, o glicerol e o acetato de metila e foi escolhido o pacote termodinâmico adequado, UNIQUAC; os blocos referentes a cada equipamento do processo foram posicionados na aba “Simulation”.

Os dados da cinética da reação foram obtidos em estudo anterior (TEMÓTEO et al., 2018) e adicionados no espaço apropriado dentro de “Reactions”. A constante de velocidade a 150°C é 0,1327 s⁻¹ e a energia de ativação é 58,22 kJ mol⁻¹. A reação balanceada com os dados cinéticos foi posteriormente inserida como informação de entrada para cada reator.

Outros dados de entrada necessários para a realização das simulações também foram retirados da literatura. A temperatura de operação do reator igual a 150°C e a razão metanol:triacetina na entrada do reator de 20:1 foram condições ótimas obtidas no trabalho de Temóteo et al. (2018); o flash operando a 160°C e 1,01 bar foram condições otimizadas obtidas por Gaurav, Ng e Rempel (2016). A pressão de operação do reator igual a 12 bar também teve como referência o valor obtido nesse último trabalho.

No caso da temperatura e pressão de operação e taxa de reciclo nas simulações com reatores sob condições brandas, os valores utilizados no presente trabalho foram obtidos por meio de tentativa e erro até se alcançar um valor de produtividade comparável ao obtido pelas simulações com reatores a 150°C e 12 bar.

Vale ressaltar que em todas as simulações as correntes de alimentação consistiam em 10 kmol h⁻¹ de triacetina, 40 kmol h⁻¹ de metanol e aproximadamente 150 kmol h⁻¹ de metanol reciclado para que a razão metanol:triacetina na entrada do reator fosse próximo a 20:1, condição ótima de operação obtida no trabalho de Temóteo et al. (2018), como citado anteriormente.

Os custos totais de cada planta foram obtidos pela ferramenta *Aspen Process Economic Analyzer* (APEA). O parâmetro preço mínimo de venda (PMV) para o acetato de

metila foi calculado e comparado para se determinar a planta mais viável.

O preço mínimo de venda (PMV) do acetato de metila foi calculado de acordo com as Equações 1 e 2, a seguir.

$$CAE = i * \frac{(1+i)^n}{(1+i)^n - 1} * custo\ capital\ total \quad (1)$$

$$PMV = \frac{CAE + custo\ de\ operação - P_{glicerol}}{produção\ anual\ de\ acetato\ de\ metila} \quad (2)$$

Em que, CAE é o custo anual equivalente (USD ano⁻¹), necessário para anualizar o custo capital total; n é o tempo de vida da planta, adotado como 20 anos; i é a taxa de retorno desejada, adotada como 20%, e P_{glicerol} é o preço de venda do glicerol (USD ano⁻¹).

Para se calcular o custo de matéria-prima e o preço de venda do glicerol, foram utilizados dados de venda reportados por empresas fabricantes de cada componente. De acordo com a empresa Methanex, o preço do metanol em agosto de 2018 foi de 0,485 USD kg⁻¹. Já de acordo com a Haihang Industry Co., Ltda, o preço da triacetina é de 0,880 USD kg⁻¹. Segundo relatório publicado em 2017 pela Oleoline, o preço do glicerol com mais de 99% de pureza chegou a 1,053 USD kg⁻¹.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Efeito da condição de temperatura e pressão elevadas no tipo de reator

Nas simulações com condições mais drásticas cada reator operava a 150°C e 12 bar.

Resultados das simulações

Nas Figuras 2 e 3 são mostrados os diagramas de fluxo do processo (PFD) utilizando os reatores CSTR e PFR, respectivamente.

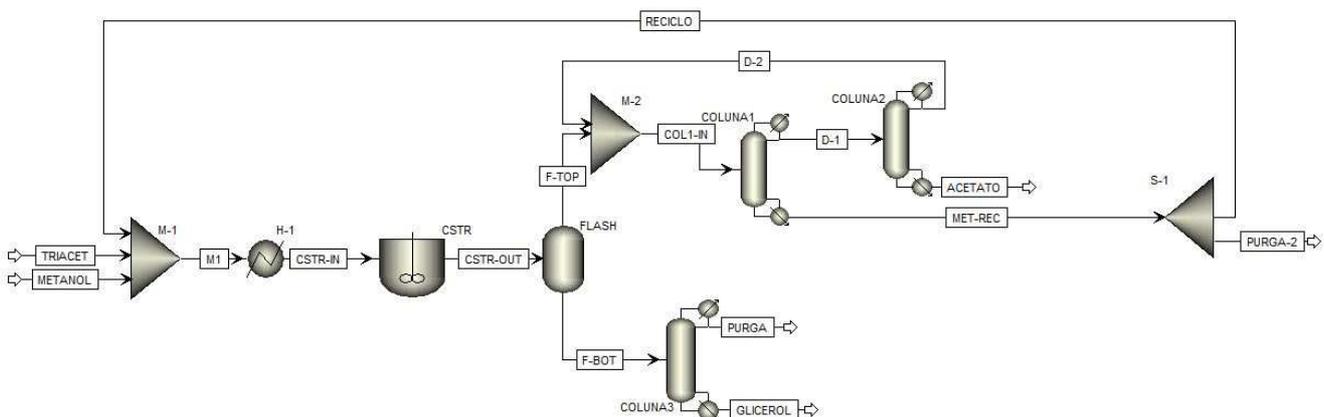


Figura 2 – PFD utilizando o reator CSTR.

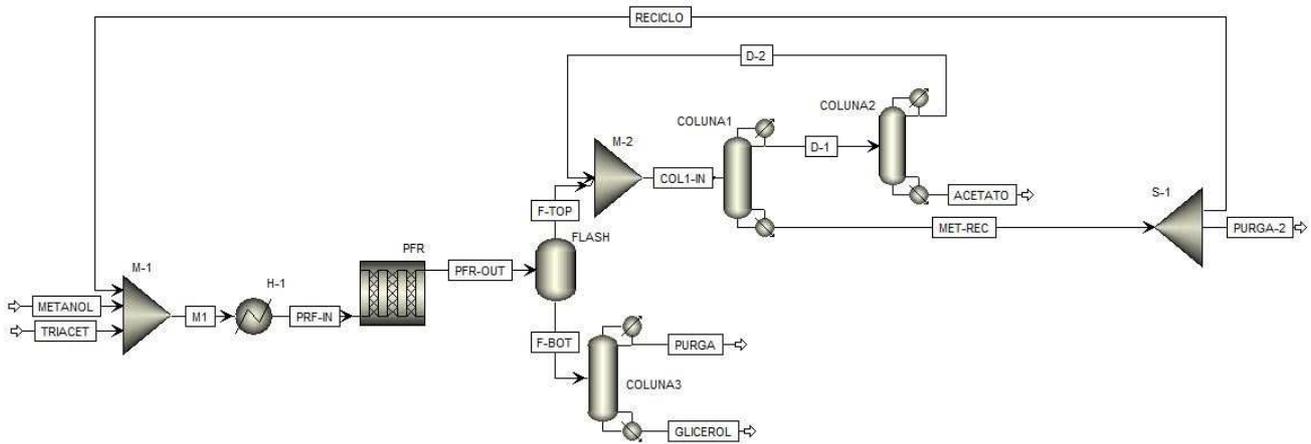


Figura 3 – PFD utilizando o PFR.

As correntes TRIACET e METANOL estavam sob pressão atmosférica e temperatura ambiente (25°C) e passavam, juntamente com a corrente de reciclo, pelo trocador de calor H-1 para que atingissem a temperatura de operação do reator igual a 150°C (Figuras 4 e 5).

O CSTR apresentou volume de 2.500 litros e tempo de residência de 22 segundos, já o PFR apresentou volume de 3.925 litros e tempo de residência de 34 segundos.

As correntes efluentes de cada reator (CSTR-OUT e PFR-OUT) foram alimentadas no FLASH operando a 160°C e 1,01 bar a fim de iniciar o processo de separação dos produtos da reação. A corrente de fundo do FLASH (que na planta com o CSTR apresentava 77% de glicerol e na planta com PFR 94%) foi alimentada na COLUNA3 para recuperar o glicerol com mais de 99% de pureza. A corrente de topo efluente do FLASH entrou em um sistema de separação composto por duas colunas de destilação (COLUNA1 e COLUNA2) necessárias para quebrar o azeótropo formado entre o metanol e o acetato de metila. A primeira coluna operou a 1,01 bar e a segunda a 11,15 bar (ZHANG et al., 2016). A corrente D-1 foi introduzida na segunda coluna e a corrente D-2 foi reciclada para a primeira coluna, dessa forma o metanol foi recuperado no fundo da COLUNA1 com mais de 98% de pureza e o acetato de metila foi recuperado no fundo da COLUNA2 com mais de 99,9% de pureza.

Foi utilizado o bloco S-1 para purgar (PURGA-2) uma parte da corrente de metanol recuperado a fim de reciclar apenas a quantidade de metanol suportada pelo processo. A purga foi de 15,3 kmol h⁻¹ e 9,9 kmol h⁻¹ para o processo com o CSTR e PFR, respectivamente.

As propriedades das correntes dos produtos e de purga dos processos com o CSTR e com o PFR estão mostradas nas Tabelas 1 e 2.

Tabela 1 – Dados das correntes do processo com CSTR.

Corrente	Acetato	Glicerol	Purga
Temperatura ¹	148	288	121
Pressão / bar	11,0	1,01	1,01
Entalpia / kJ kg ⁻¹	-5715,2	-6578,4	-6005,2
Vazão Molar ²	24,3	7,9	2,5
Vazão Mássica ³	1796,2	728,6	424,4
Fração Molar			
Triacetina	0	~0	0,71
Metanol	~0	~0	0,22
Glicerol	0	0,9998	0,03
Metil Acetato	0,9992	~0	0,04

¹(°C), ²(kmol h⁻¹), ³(kg h⁻¹).

Tabela 2 – Dados das correntes do processo com PFR.

Corrente	Acetato	Glicerol	Purga
Temperatura ¹	148	287	57
Pressão / bar	11,0	1,01	1,01
Entalpia / kJ kg ⁻¹	-5714,7	-6561,8	-6786,2
Vazão Molar ²	29,6	9,9	0,5
Vazão Mássica ³	2196,4	920,6	22,0
Fração Molar			
Triacetina	0	0,008	~0
Metanol	~0	~0	0,78
Glicerol	0	0,992	~0
Metil Acetato	0,9999	~0	0,22

¹(°C), ²(kmol h⁻¹), ³(kg h⁻¹).

Analisando as Tabelas 1 e 2, observa-se maior produtividade na planta com PFR, como era esperado, já que um reator PFR apresenta maior conversão por unidade de volume do que um reator CSTR. A planta com PFR produz 192 kg h⁻¹ a mais de glicerol e 400 kg h⁻¹ a mais de acetato de metila.

Avaliação do custo dos equipamentos

As condições de operação e custo de compra e instalação dos equipamentos das plantas com o CSTR e PFR estão apresentadas de forma resumida nas Tabelas 3 e 4, respectivamente. Vale dizer que para simulação das colunas de destilação foi utilizado o bloco DSTWU do *Aspen* que possibilita a predição do número mínimo de pratos e taxa mínima de refluxo para um determinado valor de recuperação dos componentes pesado e leve. Dessa forma, inserindo o valor que levasse a pureza desejada dos produtos (sempre maior que 99%) no final do processo de separação, o próprio programa computacional ficava a cargo de calcular os parâmetros de cada coluna.

Tabela 3 – Custos dos equipamentos no processo com CSTR.

Equipamento	Condição de operação	Custo de compra (USD)	Custo com instalação (USD)
FLASH	160°C 1 bar	18.600	103.900
CSTR	150°C 12 bar	97.000	245.300
H-1	150°C 1bar	22.600	97.000
COLUNA1	33 estágios	254.100	524.100
COLUNA2	4 estágios	27.100	150.800
COLUNA3	38 estágios	522.900	1.006.800
Total		942.300	2.127.900

Tabela 4 – Custos dos equipamentos no processo com PFR.

Equipamento	Condição de operação	Custo de compra (USD)	Custo com instalação (USD)
FLASH	160°C 1 bar	18.600	103.900
PFR	150°C 12 bar	35.100	140.400
H-1	150°C 1 bar	22.600	72.900
COLUNA1	50 estágios	571.600	998.100
COLUNA2	9 estágios	40.800	174.300
COLUNA3	5 estágios	21.600	160.000
Total		710.300	1.649.600

De acordo com os valores explicitados nas Tabelas 3 e 4, percebe-se que o custo de compra com equipamentos é

24,6% inferior para a unidade com o PFR. A maior diferença encontra-se no preço da COLUNA3, que recupera o glicerol. O fato da corrente de fundo do FLASH na planta com o PFR ter uma composição consideravelmente maior de glicerol (94%, como citado anteriormente) facilitou a recuperação desse produto e deixou o processo mais barato. A variação da composição das correntes que passam pelas colunas de destilação explica as diferenças nas condições de operação mostradas nas tabelas.

Destaca-se que, mesmo o custo de compra da unidade H-1 ser o mesmo para as duas configurações, o custo com instalação desse equipamento foi maior na planta com CSTR, acredita-se que diferença de preço nos dois casos se deve à detalhes de instalação, ou seja, instalar o trocador de calor antes do CSTR é mais caro que antes do PFR por causa de características de cada reator.

3.2 Efeito de temperatura e pressão mais baixas no tipo de reator

Nas simulações com condições mais brandas, a pressão do reator foi mantida como 1 bar e a temperatura foi diminuída até aproximadamente 60°C. Vale ressaltar que as plantas com o PFR não responderam bem à diminuição da temperatura, fato mostrado adiante. Assim como nas configurações a 150°C e 12 bar, a alimentação virgem consistia em 10 kmol h⁻¹ de triacetina e 40 kmol h⁻¹ de metanol. A relação metanol:triacetina foi mantida dentro da faixa ótima obtida por Temóteo et al. (2018).

Resultados das simulações

Os diagramas de fluxo de processo utilizando CSTR e PFR com reciclo estão mostrados nas Figuras 4 e 5, respectivamente.

Para o CSTR, chegou-se na temperatura de operação de 60°C. O tempo de residência foi de 1 hora sem a realização de reciclo do efluente do reator. Com uma taxa de reciclo de 50%, foi possível reduzir o tempo de residência para 30 minutos e manter os custos de operação, utilidades, equipamentos e custo capital. Manteve-se também as quantidades de glicerol e de acetato de metila produzidas e seus respectivos graus de pureza, sendo 99,93% e 99,99%. O volume do reator em ambas as simulações foi de 9.231 litros.

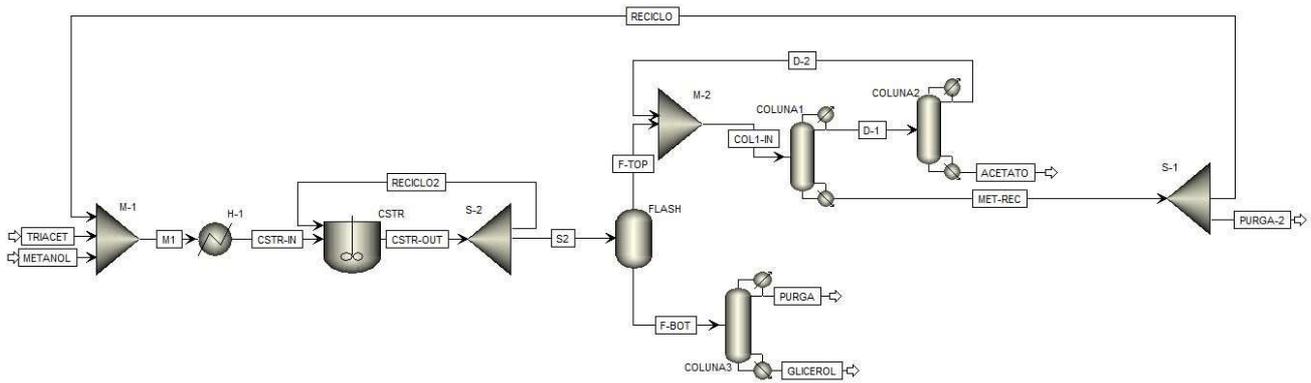


Figura 4 – PFD utilizando o reator CSTR com reciclo.

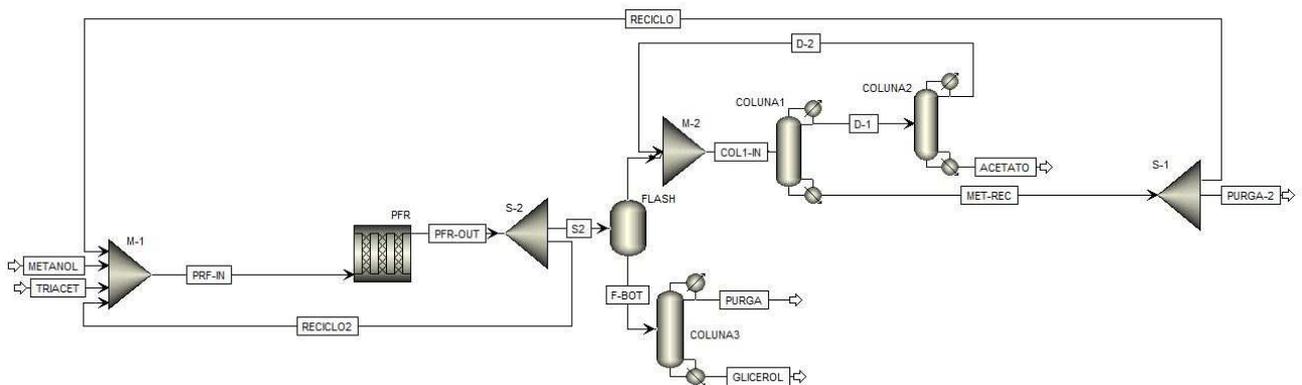


Figura 5 – PFD utilizando o reator PFR com reciclo.

Os dados das correntes de produtos e purga para a configuração com ou sem reciclo são mostrados na Tabela 5.

Tabela 5 – Dados das correntes do processo com CSTR com ou sem reciclo.

Corrente	Acetato	Glicerol	Purga
Temperatura ¹	148	288	108
Pressão / bar	11,0	1,01	1,01
Entalpia / kJ kg ⁻¹	-5715,1	-6578,6	-6060,0
Vazão Molar ²	26,4	8,6	1,8
Vazão Mássica ³	1956,7	795,3	274,8
Fração Molar			
Triacetina	~0	~0	0,62
Metanol	~0	~0	0,27
Glicerol	~0	0,9999	0,05
Metil Acetato	0,9994	~0	0,07

¹(°C), ²(kmol h⁻¹), ³(kg h⁻¹).

Para o PFR, a temperatura de operação foi 66°C. Com a implementação de uma taxa de reciclo de 40%, o tempo de residência reduziu 51% passando para 1,3 minuto e eliminou-se a necessidade de uso de aquecedor, visto que as correntes de alimentação ao se juntarem com o reciclo de metanol produziam uma corrente única a 66°C. Entretanto, ambas as

unidades foram incapazes de alcançar um preço mínimo de venda para o acetato de metila – como será mostrado no próximo tópico – tão baixo quanto os obtidos para as outras configurações realizadas, pois, com a diminuição da temperatura e pressão a conversão ficou comprometida e, conseqüentemente, as produtividades de acetato e de glicerol foram as mais baixas obtidas no trabalho. Por isso, optou-se por não apresentar detalhes das correntes ou preço de equipamentos para essas duas configurações.

Avaliação do custo dos equipamentos

A Tabela 6 resume as condições de operação e custo de compra e instalação dos equipamentos das plantas com o CSTR, com ou sem reciclo.

Comparando a Tabela 6 com a Tabela 4, observa-se que o custo de compra dos equipamentos para a unidade com CSTR a 60°C e 1 bar, com ou sem reciclo, é 32,4% maior quando comparado ao custo da unidade com PFR a 150°C e 12 bar. Isso se dá devido ao maior custo das colunas de destilação e do reator nas configurações com o CSTR.

O reator CSTR teve o preço mais elevado pois seu volume foi maior para que a pureza dos produtos, acetato de metila e glicerol, fosse alcançada mesmo sob condições mais brandas (60°C e 1 bar).

Tabela 6 – Custo dos equipamentos no processo com CSTR com ou sem reciclo.

Equipamento	Condição de operação	Custo de compra (USD)	Custo com instalação (USD)
FLASH	160°C 1 bar	17.600	122.400
CSTR	60°C 1 bar	175.300	338.100
H-1	60°C 1 bar	8.200	47.200
COLUNA1	60 estágios	634.200	1.047.500
COLUNA2	3 estágios	23.800	146.800
COLUNA3	39 estágios	331.200	677.200
Total		1.190.300	2.379.200

3.3 Análise econômica

A Tabela 7 resume os custos totais de todas as plantas simuladas, bem como dados do preço de venda do glicerol e da produção e preço mínimo de venda do acetato de metila.

Tabela 7 – Custos totais das plantas.

	Temperatura e pressão elevadas		Temperatura e pressão brandas		
	CSTR	PFR	CSTR ⁴	PFR sem reciclo	PFR com reciclo
Custo capital total (USD)	6.542.310	5.732.350	7.046.330	5.694.120	5.458.900
Custo total de utilidades ¹	696.608	685.124	80.862	60.445	35.544
Custo total de operação ¹	26.551.100	26.165.800	25.934.000	25.486.900	25.460.200
Custo total de matéria-prima ¹	22.277.600	22.277.600	22.277.600	22.277.600	22.277.600
Preço de venda do glicerol ¹	6.724.130	8.496.320	7.339.700	3.034.950	2.524.100
Produção de acetato de metila ²	1,57E7	1,93E7	1,72E7	7,08E6	5,88E6
PMV do acetato de metila³	1,35	0,98	1,17	3,34	4,09

¹(USD ano⁻¹), ²(kg ano⁻¹), ³(USD kg⁻¹), ⁴com ou sem reciclo.

Comparando o preço mínimo de venda (PMV), verifica-se que os dois menores preços são para a configuração do PFR a temperatura e pressão elevadas (0,98 USD kg⁻¹) e do CSTR a 60°C e 1 bar (1,17 USD kg⁻¹), com ou sem reciclo. Os preços mínimos de venda, utilizando o PFR a 60°C e 1 bar, com reciclo ou não, apresentaram um valor consideravelmente mais alto que o maior dos preços citados anteriormente – o preço de 3,34 USD kg⁻¹ para a planta do PFR sem reciclo é 2,5 vezes maior que o preço para a planta utilizando o CSTR a alta temperatura e pressão – portanto, são as plantas menos viáveis obtidas nesse trabalho. Isso aconteceu devido à baixa produtividade alcançada, explicitada na quantidade de acetato de metila produzida e no valor total obtido com a venda do glicerol.

Dentre as plantas com menor PMV, a unidade com o CSTR a 60°C, por apresentar temperatura de operação consideravelmente menor que o PFR a 150°C, tem o custo total de utilidades 8,5 vezes mais baixo. Entretanto, o custo capital total foi mais alto para essa configuração, sendo 22,9% maior

que para a planta com o PFR. Além disso, ao operar a menor temperatura e pressão é necessário um tempo de residência maior no CSTR para conversão desejada e por isso a produção de glicerol e acetato de metila é menor nessa configuração. O valor obtido com a venda do glicerol é 13,6% mais baixo e a produção de acetato de metila é 12,2% menor com o CSTR. Ademais, a purga total na planta com o PFR é 24,6% menor.

Assim, a diminuição no custo total de utilidades na unidade com o CSTR não foi suficiente para compensar o aumento dos outros custos e a diminuição da obtenção dos produtos, visto que este custo não chega na ordem de milhões como os outros, e isso reflete no preço mínimo de venda que foi 16,2% menor para a planta com o PFR, a configuração mais viável entre as simuladas nesse trabalho.

3.4 Validação do modelo

Para uma comparação quantitativa foi realizado o Teste de Consistência Termodinâmica, no qual os parâmetros do modelo UNIQUAC que melhor se adequam aos dados

experimentais de equilíbrio líquido-vapor para metanol e acetato de metila foram gerados, por meio de regressão. Os resultados mostraram que os parâmetros obtidos foram consistentes com os valores experimentais, com uma tolerância de 10%, e a correlação entre os dados foi de 0,9766.

Os dados experimentais de temperatura, pressão, fração molar de metanol e acetato de metila em ambas as fases, líquido e vapor, foram comparados com os dados obtidos pela regressão e observou-se que a maior diferença encontrada em todo o teste foi de 3,2%, que corresponde à diferença entre a fração molar experimental e regredida do metanol na fase vapor a 55,67°C.

A Tabela 8 a seguir resume os valores de raiz do erro quadrático médio (RMSE, em inglês) de todos os parâmetros envolvidos no teste. Essa medida é frequentemente usada para quantificar a diferença entre valores preditos e observados e assim aferir a acurácia do modelo.

Tabela 8 – Raiz do erro quadrático médio de cada parâmetro.

Parâmetro	Raiz do erro quadrático médio
Temperatura	0,06771
Pressão	0,0001886
Fração molar de metanol na fase líquida	0,00001184
Fração molar de acetato de metila na fase líquida	0,00001142
Fração molar de metanol na fase vapor	0,002618
Fração molar de acetato de metila na fase vapor	0,002526

Quanto mais próximo de zero é o valor de RMSE, melhor é o ajuste do modelo aos valores observados. Analisando a Tabela 8 podemos concluir, então, que o modelo UNIQUAC prevê satisfatoriamente os dados experimentais.

4. CONCLUSÕES

Todas as simulações realizadas obtiveram elevada pureza para o acetato de metila e glicerol, confirmando os resultados obtidos por Temóteo et al. (2018), mas as com PFR a baixa temperatura e pressão, com ou sem reciclo, não apresentaram produtividade suficiente, elevando assim os custos de produção.

A configuração com o PFR a 150°C e 12 bar foi a mais viável economicamente, alcançando preço mínimo de venda para o acetato de metila de 0,98 USD kg⁻¹.

O uso de condições mais brandas nos processos com PFR não foi capaz de reduzir os custos de produção, pelo contrário, gerou as plantas menos viáveis do trabalho. Já nos processos com o CSTR, o preço mínimo de venda foi reduzido quando se reduziu as condições do processo para 60°C e 1 bar, mas também não o suficiente para ser mais viável que a planta com o PFR, citada anteriormente.

O modelo UNIQUAC utilizado para realizar as simulações foi validado por meio da comparação dos seus resultados com o banco de dados experimentais do *Aspen*.

REFERÊNCIAS

- GAURAV, A.; NG, F. T. T.; REMPEL, G. L. A new green process for biodiesel production from waste oils via catalytic distillation using a solid acid catalyst – Modelling, economic and environmental analysis. **Green Energy and Environment**, v. 1, p. 62-74, 2016.
- HILL, J.; NELSON, E.; TILMAN, D.; POLASKY, S.; TIFFANY, D. Environmental, economic, and energetic costs and benefits of biodiesel and ethanol biofuels. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v. 103, n. 30, p. 11206-11210, 2006.
- KUMAR, R.; TIWARI, P.; GARG, S. Alkali transesterification of linseed oil for biodiesel production. **Fuel**, v. 104, p. 553-560, 2013.
- MANSIR, N.; TAUFIQ-YAP, Y. H.; RASHID, U.; LOKMAN, I. M. Investigation of heterogeneous solid acid catalyst performance on low grade feedstocks for biodiesel production: A review. **Energy Conversion and Management**, v. 141, p. 171-182, 2016.
- ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DA SAÚDE. **Air pollution**. Geneva, 2018. Disponível em: <<http://www.who.int/airpollution/ambient/pollutants/en/>>. Acesso em: 20 set. 2018.
- TEMÓTEO, R. L.; DA SILVA, M. J.; RODRIGUES, F. de A.; DA SILVA, W. F.; SILVA, D. de J.; OLIVEIRA, C. M. A Kinetic Investigation of Triacetin Methanolysis and Assessment of the Stability of a Sulfated Zirconium Oxide Catalyst. **J Am Oil Chem Soc**, v. 95. P. 865-874, 2018.
- TAI, Y.-T.; LIN, H.; LEE, M.-J. Biodiesel production with continuous supercritical process: Non-catalytic transesterification and esterification with or without carbon dioxide. **Bioresource Technology**, v. 145, p. 362-369, 2013.
- ZHANG, Z.; ZHANG, Q.; LI, G.; LIU, M.; GAO, J. Design and control of methyl acetate-methanol separation via heat-integrated pressure-swing distillation. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 24, p. 1584-1599, 2016.