CAROLINA MAY RODRIGUES

**DESENVOLVIMENTO DE MODELO MATEMÁTICO DO SISTEMA
REACIONAL DE UMA UNIDADE INDUSTRIAL DE REFORMA
CATALÍTICA DE NAFTA COM LEITO MÓVEL**

São Paulo

2014

CAROLINA MAY RODRIGUES

**DESENVOLVIMENTO DE MODELO MATEMÁTICO DO SISTEMA
REACIONAL DE UMA UNIDADE INDUSTRIAL DE REFORMA
CATALÍTICA DE NAFTA COM LEITO MÓVEL**

São Paulo

2014

CAROLINA MAY RODRIGUES

**DESENVOLVIMENTO DE MODELO MATEMÁTICO DO SISTEMA
REACIONAL DE UMA UNIDADE INDUSTRIAL DE REFORMA
CATALÍTICA DE NAFTA COM LEITO MÓVEL**

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São Paulo
para obtenção do título de Mestre em
Ciências

Área de Concentração:
Engenharia Química

Orientador:
Profa. Dra. Rita Maria de Brito Alves

São Paulo
2014

Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, 22 de maio de 2014

Assinatura do autor

Assinatura do orientador

FICHA CATALOGRÁFICA

Edição Revisada

Rodrigues, Carolina May

**Desenvolvimento de modelo matemático do sistema reacional de uma unidade industrial de reforma catalítica de nafta com leito móvel / C.M. Rodrigues. – São Paulo, 2014.
79 p.**

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Química.

1.Reatores químicos 2.Modelos matemáticos 3.Reforma catalítica I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Química II.t.

DEDICATÓRIA

Dedico esse trabalho aos meus pais
que sempre estimularam em mim a vontade de estudar.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer a professora Rita Maria de Brito Alves, orientadora do trabalho, por me encorajar a começar esta empreitada, pelo auxílio na definição do tema proposto e por sempre apoiar as minhas ideias, dando-me liberdade e inspirando confiança em mim mesma.

Aos meus colegas de trabalho Claudio Neves Borges e Ian Koscialkowski Fiore que já haviam trilhado parte deste caminho quando eu estava apenas começando e me ajudaram a atravessar diversos problemas, tanto com exemplos ou soluções, quanto com palavras de estímulo.

Agradeço também a Petrobras por estimular este tipo trabalho, por disponibilizar a estrutura do CETAI (Centro de Excelência em Tecnologia de Aplicação em Automação Industrial), por fornecer a estrutura logística para o desenvolvimento do trabalho fora do ambiente de trabalho, e por fornecer, sem restrições, os dados necessários ao projeto.

Você precisa fazer aquilo que pensa que não é capaz de fazer.

Eleanor Roosevelt (1884 – 1962)

RESUMO

Reforma catalítica de nafta é um dos processos mais importantes para a produção de gasolina de alta octanagem, hidrocarbonetos aromáticos e hidrogênio na indústria de petróleo e petroquímica. Para prever os rendimentos e as propriedades dos produtos ou mesmo melhorar as condições de processo é recomendado descrever o processo matematicamente em termos de modelos cinéticos. A nafta tem um grande número de compostos com número de carbonos variando de cinco a doze, assim, um modelo considerando todos os componentes e reações, é complexo. Modelos baseados em *lumps* costumam agrupar os compostos em isômeros de mesma natureza. Neste trabalho, é proposto um modelo cinético de uma unidade comercial de reforma catalítica com regeneração contínua de catalisador (CCR – *Continuous Catalyst Regeneration*) capaz de prever o perfil de temperatura e a de composição dos produtos ao longo do reator. O modelo é baseado na análise de hidrocarbonetos parafínicos, naftênicos e aromáticos e na temperatura de carga. A cinética envolve 24 reações modeladas como de pseudo-primeira ordem e 19 componentes. Os parâmetros cinéticos foram estimados usando dados de uma unidade da Petrobras, localizada em Cubatão-SP. O modelo proposto descreve a operação de quatro reatores com fluxo radial representando-os como um reator de fluxo pistonado (PFR – *Plug Flow Reactor*), pois nas condições de operação os efeitos de dispersão radial e axial são assumidos desprezíveis. Os resultados mostram que o modelo pode ser usado para prever os rendimentos de benzeno, tolueno, xileno e hidrogênio. Para os demais compostos os resultados demonstram a necessidade de sofisticação da abordagem. O modelo representa de forma adequada a variação da concentração dos compostos e da temperatura ao longo do inventário de catalisador.

Palavras-chave: Reforma Catalítica. Nafta. Aromáticos. Modelagem cinética.

ABSTRACT

Naphtha catalytic reforming is one of the most important processes for producing high octane gasoline, aromatic products and hydrogen in petroleum and petrochemical industries. To predict yield and properties of the products or even improve the process conditions it is recommended to mathematically describe the process in terms of kinetic models. The naphtha feedstock has a large number of compounds with carbon number ranging from five to twelve. Thus, a detailed kinetic model considering all the components and reactions is complex. Lumping models are used to group the compounds in terms of isomers of the same nature. A kinetic and reactor model of a commercial naphtha continuous catalytic reforming process is proposed to predict temperature profile and products composition. The model is based on paraffins, naphthenes and aromatics analysis and reformer inlet temperature. Kinetics involves 24 pseudo-first-order rate reactions with 19 compounds. All parameters were estimated from industrial data of a Petrobras Refinery at Cubatão-SP. The reactor model describes four radial flow reactors represented by a PFR, due to the fact that under typical reformer operating conditions, radial and axial dispersion effects were found to be negligible. Simulation results demonstrate good agreements between model predictions and actual plant data for benzene, toluene, xylenes and hydrogen. For the remaining compounds, the model output suggests the need for approach sophistication. Nevertheless, the model adequately represents the variation of the compounds and the temperature along the catalyst inventory.

Keywords: Catalytic Reforming. Naphtha. Aromatics. Kinetic modeling.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1.1 – Fluxograma simplificado típico de produção de gasolina e BTX em uma refinaria.	17
Figura 1.2 – Evolução do preço da gasolina e BTX de 2009 a metade de 2013. (Hydrocarbon Publishing, 2013)	18
Figura 3.1 – Diagrama de blocos típico de uma unidade de reforma catalítica.	21
(GLP – Gás Liquefeito de Petróleo, PSA – Pressure Swing Adsorption)	21
Figura 3.2 – Fluxograma simplificado de um processo de reforma semi-regenerativa (ANCHEYTA, 2011).	25
Figura 3.3 – Fluxograma simplificado de um processo de reforma cíclica (ANCHEYTA, 2011).	26
Figura 3.4 – Fluxograma simplificado do processo de reforma com regeneração contínua com reatores empilhados da licenciadora UOP (ANCHEYTA, 2011).	27
Figura 3.5 – Fluxograma simplificado do processo de reforma com regeneração contínua com reatores lado a lado da licenciadora Axens (HYDROCARBON PUBLISHING, 2013).	27
Figura 5.1 – Fluxograma simplificado da Unidade de Reforma Catalítica da RPBC (Fonte: Petrobras).	45
Figura 5.2 – Esquemático das reações do modelo proposto.	50
Figura 5.3 – Desenho esquemático do reator com fluxo radial (vistas lateral e superior).	52
Figura 5.4 – Desenho esquemático do leito de catalisador com fluxo radial.	53
Figura 6.1 – Comparação entre o resultado do modelo e o valor real para o teor de hidrogênio.	61
Figura 6.2 – Comparação entre o resultado do modelo e o valor real para o teor de compostos leves.	61
Figura 6.3 – Comparação entre o resultado do modelo e o valor real para o teor de parafinas.	62
Figura 6.4 – Comparação entre o resultado do modelo e o valor real para o teor de naftênicos.	62

Figura 6.5 – Comparação entre o resultado do modelo e o valor real para o teor de aromáticos.....	63
Figura 6.6 – Comparação entre o resultado do modelo e o valor real para o teor de benzeno.	63
Figura 6.7 – Comparação entre o resultado do modelo e o valor real para o teor de tolueno.	64
Figura 6.8 – Comparação entre o resultado do modelo e o valor real para o teor de xilenos e etilbenzeno.....	64
Figura 6.9 – Gráficos de resíduos.	66
Figura 6.10 – Perfil da composição molar de parafinas no reformado.	68
Figura 6.11 – Perfil da composição molar de naftênicos no reformado.....	68
Figura 6.12 – Perfil da composição molar de aromáticos no reformado.	69
Figura 6.13 – Perfil de temperatura ao longo dos reatores para os 6 casos utilizados para validação.	70
Figura 6.14 – Temperaturas do 1° reator no período de coleta dos pontos A, B e C.	71
Figura 6.15 – Temperaturas do 1° reator no período de coleta dos pontos D, E e F.	72

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 – Impactos das variáveis e do teor de cloreto no processo.....	30
Tabela 5.1 – Dados de processo necessários para a validação do modelo.....	46
Tabela 5.2 – Dados de laboratório necessários para a validação do modelo.	46
Tabela 5.3 – Energia de Ativação. Krane (1959).....	51
Tabela 6.1 – Compostos considerados no modelo da unidade industrial.	56
Tabela 6.2 – Reações consideradas no modelo proposto e suas respectivas equações de taxa.	57
Tabela 6.3 – Variáveis de entrada do modelo da unidade industrial.	59
Tabela 6.4 – Variáveis de saída do modelo da unidade industrial.	59
Tabela 6.5 – Constantes cinéticas do modelo proposto.	60
Tabela 6.6 – Composição real e do modelo em porcentagem mássica na saída.	67
Tabela 6.7 – Deltas de temperatura nos leitos (°C).....	70

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BTX	Benzeno Tolueno e Xileno
CCR	<i>Continuous Catalyst Regeneration</i> Regeneração Contínua de Catalisador
CSTR	<i>Continuous Stirred-Tank Reactor</i> <i>Reator Continuamente Agitado</i>
FCC	<i>Fluid Catalytic Cracking</i> Craqueamento Catalítico Fluído
GLP	Gás Liquefeito de Petróleo
GG	Gás Gerado
GR	Gás de Reciclo
HC	Hidrocarboneto
KME	<i>Kinetic Model Editor</i>
LHSV	<i>Liquid Hourly Space Velocity</i> Velocidade Espacial
MCP	Metilciclopentano
PET	<i>Poly(ethylene terephthalate)</i> Politereftalato de etileno
PSA	<i>Pressure Swing Adsorption</i> Adsorção com Variação de Pressão
PVR	Pressão de Vapor Reid
RMR	Razão Molar de Reciclo
SR	Semi-regenerativa
UOP	<i>Universal Oil Products</i>
WAIT	<i>Weighted Average Inlet Temperature</i> Temperatura Média Ponderada de Entrada

LISTA DE SÍMBOLOS

C_{5+}	Hidrocarbonetos com mais de 5 carbonos
C_{6+}	Hidrocarbonetos com mais de 6 carbonos
T_{in_i}	Temperatura de entrada no reator i
M_i	Massa de catalisador no reator i
Q	Vazão volumétrica
V_T	Volume total de catalisador
H_2	Hidrogênio
F	Vazão molar
C_n	Hidrocarbonetos com n número de carbonos
P_n	Parafinas com n número de carbonos
N_n	Naftênicos com n número de carbonos
A_n	Aromáticos com n número de carbonos
r_i	Taxa da reação i
k_i	Constante cinética da reação i
y_j	Número de mol do componente j
k_{0i}	Constante cinética da reação i na temperatura T_0
E_A	Energia de ativação
R	Constante dos gases
T, T_0	Temperatura, Temperatura de referência
P, P_0	Pressão, Pressão de referência
α_k	Expoente da pressão
V	Volume
A	Área
R	Raio
L_k	Altura do leito catalítico do reator k
V_c	Volume de catalisador
ΔH	Variação de entalpia
C_p	Capacidade calorífica a pressão constante

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
2	OBJETIVOS.....	19
2.1	OBJETIVO GERAL.....	20
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	20
3	DESCRIÇÃO DO PROCESSO	21
3.1	PROCESSO DE REFORMA CATALÍTICA.....	21
3.2	TIPOS DE PROCESSOS DE REFORMA CATALÍTICA.....	23
3.2.1	Semi-Regenerativa.....	24
3.2.2	Cíclica.....	25
3.2.3	Regeneração Contínua	26
3.3	VARIÁVEIS DE PROCESSO	28
3.3.1	Pressão	28
3.3.2	Temperatura.....	29
3.3.3	Velocidade Espacial	29
3.3.4	Razão Molar de Reciclo	30
3.4	QUÍMICA	31
3.4.1	Reações de desidrogenação.....	31
3.4.2	Reações de Isomerização	32
3.4.3	Reações de Hidrocraqueamento.....	33
3.5	CATALISADOR	34
4	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	36
4.1	MODELAGEM DE REFORMA	36
5	METODOLOGIA	45
5.1	INFORMAÇÕES DA UNIDADE	45
5.2	MODELAGEM MATEMÁTICA.....	48
5.2.1	Modelo Cinético.....	50
5.2.2	Modelo do Reator.....	52
5.2.3	Resolução do Sistema.....	55
6	RESULTADOS E DISCUSSÃO	56
6.1	MODELO DA UNIDADE INDUSTRIAL.....	56

6.2	CALIBRAÇÃO DO MODELO.....	59
6.3	VALIDAÇÃO DO MODELO	60
7	CONCLUSÕES	73
8	SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS	74
9	BIBLIOGRAFIA	75

1 INTRODUÇÃO

A reforma catalítica é um processo químico usado para converter naftas ricas em compostos parafínicos e naftênicos em um produto chamado reformado que apresenta alto teor de aromáticos e isoparafinas. Este produto é importante para a produção de gasolina de alta octanagem e insumos petroquímicos básicos: benzeno, tolueno e xileno (BTX), os quais podem ser utilizados para produção de plásticos, elastômeros, resinas e solventes. Outro produto da reforma que vem ganhando importância é o hidrogênio. Com o aumento do hidroprocessamento de correntes intermediárias visando à produção de combustíveis limpos, a reforma passa a ser uma das grandes supridoras de hidrogênio nas refinarias. Além destes, hidrocarbonetos leves são obtidos como subprodutos.

A Figura 1.1 mostra a utilização de unidades de reforma catalítica dentro de um esquema de refino típico para produção de gasolina e aromáticos. A primeira etapa empregada nos esquemas de refino de petróleo é a destilação atmosférica, que promove a separação dos gases, derivados leves, médios e pesados existentes no petróleo. À separação primária inicial, pode seguir uma etapa de destilação a vácuo para produzir cortes de gasóleos que alimentam um processo de craqueamento catalítico em leito fluidizado (FCC). Neste último, são geradas diversas correntes, entre elas a nafta craqueada, sendo esta caracterizada por ter octanagem muito superior à nafta obtida na destilação direta de petróleo. A mistura destas duas naftas compõe uma gasolina com uma octanagem aceitável para os padrões brasileiros até 2013. Porém, para especificações mais rigorosas quanto a teor de olefinas, enxofre e octanagem, é necessária a adição de compostos aromáticos. Por essa razão, muitas refinarias têm a reforma catalítica de nafta como parte do esquema de refino. Devido ao alto custo do catalisador de reforma e à sua sensibilidade a diversos contaminantes, o tratamento da nafta é feito antes desta entrar na unidade de modo a já produzir um reformado isento de contaminantes, como enxofre, nitrogênio e metais.

Figura 1.1 – Fluxograma simplificado típico de produção de gasolina e BTX em uma refinaria.

O objetivo principal das refinarias é produzir combustíveis, aproximadamente dois terços das reformas catalíticas instaladas operam para a produção de gasolina. Apesar disso, estima-se que 35% do benzeno provêm de processo de reforma, além de outros 20% que são derivados de tolueno cujo principal processo de produção também é a reforma. Em relação aos xilenos, 87% são extraídos do reformado e 10% derivado de tolueno. (Hydrocarbon Publishing, 2013)

Como a unidade de reforma catalítica (URC) é a principal produtora de aromáticos e também produz gasolina, o preço dos aromáticos acompanha o mercado de naftas e gasolina, que, por sua vez, acompanham o preço do petróleo. A Figura 1.2 mostra a evolução dos preços desde a crise econômica de 2008/2009. Observa-se que o preço dos xilenos mistos é superior ao preço da gasolina e do tolueno, em razão do isômero para-xileno que é matéria-prima do PET (polietileno tereftalato). (ibidem).

Figura 1.2 – Evolução do preço da gasolina e BTX de 2009 a metade de 2013 (Hydrocarbon Publishing, 2013).

Diversos fatores contribuíram para retardar a aceleração do consumo de gasolina nos últimos anos, como a crise de 2008/2009, o aumento no consumo de diesel na Europa e nos Estados Unidos e a introdução de etanol e outros biocombustíveis no *pool* de gasolina. Isso fez com que a rentabilidade destas unidades fosse questionada. Porém, a demanda de aromáticos na Europa, nos Estados Unidos, na Ásia e no Oriente Médio está aumentando. (Hydrocarbon Publishing, 2013)

Além do aumento da demanda, também está ocorrendo uma redução da oferta de aromáticos provenientes de pirólise. As centrais petroquímicas estão utilizando o etano oriundo do *shale gas* nos fornos de pirólise em detrimento da nafta, o que acarreta uma menor produção de aromáticos. O benzeno produzido por esta rota diminuiu 30% desde 2005. (ibidem)

Portanto, apesar da não necessidade de aumento da produção de *booster* de octanagem, devido ao aparecimento de outros tipos de combustíveis, os processos de reforma catalítica de nafta ainda têm um papel importante na cadeia de produção de aromáticos e, mais recentemente, como geradora de hidrogênio.

2 OBJETIVOS

A possibilidade de prever qual o rendimento e a qualidade dos produtos dos processos de refino baseado na qualidade da carga e nas condições operacionais é uma forma de maximizar o lucro de uma refinaria, pois permite planejar e programar melhor a produção. Desta forma, ao receber a informação da qualidade dos petróleos que serão recebidos pela refinaria, pode-se estabelecer qual a melhor maneira de processá-los, em quais quantidades e frações nas unidades de destilação atmosférica de forma a obter melhores cargas para as diversas unidades.

Com as informações da qualidade da fração de nafta existente em cada petróleo, hoje é possível estimar se haverá aumento ou diminuição no rendimento ou na qualidade do produto, mas apenas de forma qualitativa. Com um modelo fenomenológico do processo é possível estimar o rendimento de cada composto ou em quantos graus a temperatura de processo precisa ser ajustada para manter a qualidade do produto atual. Um modelo com estas características pode vir a ser utilizado para a otimização em tempo real da unidade baseado em analisadores online, programação de produção ou, também, para estudos de casos de alterações de projetos.

Alguns softwares comerciais que simulam as unidades de reforma são voltados principalmente para unidades que operam para produção de *booster* de octanagem, mostrando resultados de PVR (Pressão de Vapor Reid) e número de octanas em termos de rendimento de reformado C5+. Nestes casos, em geral faltam informações detalhadas da composição do reformado quanto a BTX ou rendimento C6+. Quando dispõe destas informações, a quantidade de dados de processo de entrada necessária para iniciar a simulação é grande e muitas vezes não disponível na refinaria. Além disso, geralmente são programas em código fechado e por não se saber quais equações estão implantadas ou quais os métodos de cálculo, apresentam geralmente difícil convergência.

2.1 OBJETIVO GERAL

Esse trabalho objetiva desenvolver e validar um modelo matemático fenomenológico para o sistema reacional de uma unidade de reforma catalítica de nafta com leito móvel. Este modelo deve ser capaz de representar adequadamente as principais reações químicas envolvidas no processo em questão, bem como estimar o rendimento e a composição detalhada dos produtos, com foco em benzeno, tolueno, xilenos e hidrogênio.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Para atingir o objetivo deste trabalho, foi preciso alcançar os seguintes objetivos específicos:

- Definir o conjunto de compostos mais significativos do processo industrial em questão;
- Compor o conjunto de reações que melhor representam os dados obtidos do processo;
- Desenvolver o conjunto de equações que descrevem o modelo cinético proposto;
- Estimar as constantes cinéticas das reações.

3 DESCRIÇÃO DO PROCESSO

3.1 PROCESSO DE REFORMA CATALÍTICA

A reforma catalítica de nafta é um processo importante para a produção de gasolina de alta octanagem e de cargas aromáticas para indústrias petroquímicas. Envolve reações tais como desidrogenação, dehidrociclicização, hidrocraqueamento e isomerização. Adicionalmente à formação de aromáticos, a produção de hidrogênio é importante, uma vez que, para muitas refinarias, as reformas catalíticas são a principal e, algumas vezes, a única fonte do hidrogênio necessário para processos de hidrotratamento. Uma reação indesejada é a formação de hidrocarbonetos gasosos por hidrocraqueamento, o que diminui o rendimento do reformado e adversamente afeta o rendimento e a pureza do hidrogênio produzido.

A Figura 3.1 apresenta um diagrama de blocos com as etapas do processo de reforma catalítica.

Figura 3.1 – Diagrama de blocos típico de uma unidade de reforma catalítica.
(GLP – Gás Liquefeito de Petróleo, PSA – Pressure Swing Adsorption)

A nafta misturada com o gás de reciclo entra na seção de reação que é composta por fornos e reatores. No primeiro reator, a principal reação é a

desidrogenação de naftênicos em aromáticos. Como a taxa desta reação é alta e ela é muito endotérmica, a temperatura neste reator cai rapidamente, por isso ele é o menor dos reatores interligados. Após ser reaquecida em um forno, ela entra no segundo reator, onde ocorrem principalmente reações de isomerização, também importantes para o aumento da octanagem, e a queda de temperatura é menos acentuada. Finalmente, no terceiro reator, a queda de temperatura é ainda menor, já que nele ocorrem algumas reações exotérmicas como o hidrocraqueamento, além das reações mais lentas do processo como a dehidrociclicização das parafinas a naftênicos. Consequentemente, este é o maior reator. À medida que a carga passa através dos reatores, as reações tornam-se menos endotérmicas e a diferença de temperatura através deles diminui. Algumas unidades, normalmente para produção de aromáticos, possuem 4 reatores. Esta escolha é feita na etapa de projeto, de acordo com o tipo de carga e as variações de temperaturas esperados para os leitos.

A corrente que sai do último reator de reforma, contendo os produtos de reação, segue para uma separação entre uma corrente gasosa rica em hidrogênio e uma corrente líquida rica em compostos aromáticos. Uma parte deste hidrogênio é comprimida e misturada à carga, e é chamado de gás de reciclo. A outra parte é novamente colocada em contato com o reformado, sob condições de maior pressão e menor temperatura, na chamada seção de recontato que tem o objetivo aumentar a pureza do hidrogênio e incorporar os hidrocarbonetos leves na carga da estabilizadora. O hidrogênio que sai da seção de recontato pode ser utilizado no hidrotratamento da carga da reforma ou purificado em peneiras moleculares – PSA (Pressure Swing Adsorption) para utilização em outros processos. Os hidrocarbonetos seguem para a seção de estabilização, na qual o GLP (Gás Liquefeito de Petróleo) e o gás combustível são separados do reformado.

As reações de reforma são catalisadas por um catalisador bifuncional (metal + ácido). A função metal é geralmente representada por platina finamente dispersa ou uma liga de platina com um segundo metal (principalmente Sn, Re, Ge, Ir), enquanto a função ácida é fornecida pela cloração do suporte de alumina. A função metálica controla as reações de hidrogenação e desidrogenação e a função ácida atua nas

reações de hidrocraqueamento, isomerização e dehidrociclicização (ANATBAWI et al., 1991).

A acidez da alumina é promovida e controlada pela adição de compostos orgânicos clorados, como tetracloroetileno. Uma quantidade excessiva de cloro leva ao aumento das reações de hidrocraqueamento e coqueamento. Por outro lado, se o teor de cloro é baixo, as reações catalisadas pela função ácida são menos favorecidas, diminuindo assim a produção de aromáticos e o número de octanas do reformado (PIECK, SAD e PARERA, 1996).

O catalisador é colocado em reatores operados adiabaticamente a temperaturas elevadas e na presença de hidrogênio circulante. Em baixas pressões, a formação de aromáticos é melhorada, e o rendimento líquido, rendimento de hidrogênio e a pureza do hidrogênio, são também melhorados quando comparados com a operação a altas pressões. Entretanto, estas vantagens são obtidas à custa de um aumento na taxa de deposição de coque no catalisador.

3.2 TIPOS DE PROCESSOS DE REFORMA CATALÍTICA

As reformas catalíticas são classificadas quanto ao tipo de regeneração. O processo mais usado atualmente é o semi-regenerativo, seguido do contínuo e, do menos comum, com regeneração cíclica. Os projetos mais novos são de unidades de reforma com regeneração contínua e antigas unidades semi-regenerativas estão sendo alteradas para operar desta forma (ANCHEYTA, 2011).

As unidades com regeneração contínua apresentam melhores rendimentos de reformado e hidrogênio devido às baixas pressões de operação, minimizando assim a geração de subprodutos. Outra vantagem é não ter a perda de produção decorrente das paradas para regeneração que é feita de forma contínua. Estas paradas podem levar de uma a duas semanas dependendo da quantidade de coque e da necessidade de descarregamento, peneiramento e carregamento do inventário de catalisador.

3.2.1 Semi-Regenerativa

Os reatores são do tipo leito fixo e operam continuamente por 12 a 24 meses. Durante este período, a atividade do catalisador decresce continuamente devido à deposição de coque, provocando uma redução no rendimento de produto líquido e um aumento na produção de gás, com redução do teor de hidrogênio neste. Para reduzir a taxa de deposição de coque, estas unidades operam a altas pressões e, para compensar a perda de atividade, a temperatura é continuamente aumentada ao longo da campanha. O final desta é determinado por uma temperatura máxima de operação ou por fatores econômicos em razão da qualidade e quantidade de produtos.

Ao atingir o final da campanha, cessa-se a operação e o catalisador é regenerado dentro dos próprios reatores, através da injeção de ar e cloreto sob vazões e temperaturas controladas. Um catalisador pode ser regenerado de 5 a 15 vezes, limitado pela perda de área superficial que ocorre a cada regeneração, devido à mudança de fase da alumina que é a base do catalisador.

A Figura 3.2 apresenta um fluxograma simplificado de uma reforma catalítica semi-regenerativa com 3 reatores. A nafta e o gás de reciclo são pré-aquecidos em permutadores e depois entram em uma sequência de fornos e reatores. Os reatores normalmente ficam lado a lado e operam com fluxo axial descendente. O efluente do reator aquece a carga e segue para o vaso separador. O gás rico em hidrogênio vai para uma PSA ou para os consumidores finais e o líquido segue para a torre estabilizadora de reformado.

Figura 3.2 – Fluxograma simplificado de um processo de reforma semi-regenerativa (ANCHEYTA, 2011).

3.2.2 Cíclica

Neste processo, além dos reatores necessários para a operação normal da unidade, existe um reator extra que entra em operação sempre que um dos reatores necessita de regeneração. Para isso, diferente dos outros dois tipos de unidade, todos os reatores são do mesmo tamanho e tem facilidades para a regeneração. Assim, a unidade tem uma operação contínua mesmo durante as regenerações e pode operar em pressões mais baixas sem preocupações com a deposição de coque. Isso acarreta maiores rendimentos e também um pouco mais constantes do que no processo semi-regenerativo. A principal desvantagem é a mudança de operação dos reatores do ponto de vista de segurança, pois há uma troca de atmosfera de hidrogênio para nitrogênio/oxigênio e vice-versa. Além de necessitar de um grande inventário de catalisador, por todos terem o mesmo tamanho.

A Figura 3.3 apresenta um fluxograma simplificado de uma reforma catalítica cíclica com 4 reatores, sendo três para o processo e um para regeneração. O fluxo de processo é muito similar a uma reforma semi-regenerativa.

Figura 3.3 – Fluxograma simplificado de um processo de reforma cíclica (ANCHEYTA, 2011).

3.2.3 Regeneração Contínua

Este processo pode operar a pressões muito baixas ($2,5 \text{ kgf/cm}^2$), o que leva a altos rendimentos de um reformado com alto teor de aromático e hidrogênio de alta pureza, devido ao baixo hidrocraqueamento. Nesta configuração, os reatores podem ficar empilhados ou lado a lado e o catalisador flui através deles em um sistema de leito móvel. O catalisador coqueado, que sai do último reator, é enviado, pneumáticamente, para o sistema de regeneração, o qual segue as mesmas etapas do processo semi-regenerativo ou cíclico. Durante estes transportes, parte do catalisador se quebra e é removido continuamente por um processo de elutriação. Catalisador novo deve, então, ser repostado para manter o inventário necessário.

A Figura 3.4 apresenta um fluxograma simplificado de uma reforma catalítica com regeneração contínua com 3 reatores empilhados da licenciadora UOP. Nesta configuração, o catalisador desce do primeiro ao último reator pela ação da gravidade.

Figura 3.4 – Fluxograma simplificado do processo de reforma com regeneração contínua com reatores empilhados da licenciadora UOP (ANCHEYTA, 2011).

A Figura 3.5 apresenta um fluxograma simplificado de uma reforma catalítica com regeneração contínua com 4 reatores lado a lado da licenciadora Axens. Neste processo há um sistema de transporte pneumático entre os reatores.

Figura 3.5 – Fluxograma simplificado do processo de reforma com regeneração contínua com reatores lado a lado da licenciadora Axens (HYDROCARBON PUBLISHING, 2013).

Ambas licenciadoras apresentam seu layout como o mais vantajoso. No sistema da UOP a vantagem seria a de um único sistema de elevação do

catalisador para a regeneração e, no sistema da Axens, a vantagem seria que os pequenos sistemas de elevação acarretariam menos quebras de catalisador, do que apenas um grande.

As seções de regeneração apresentam as etapas usuais: queima de coque com injeção controlada de oxigênio, oxicloração que é a injeção de ar e cloro para promover a redispersão da platina e, por último, a redução da platina. Dependendo do sistema, podem haver etapas adicionais de secagem ou resfriamento de forma a facilitar o transporte pneumático do catalisador.

3.3 VARIÁVEIS DE PROCESSO

São quatro as principais variáveis de processo que afetam a qualidade dos produtos, os rendimentos e a taxa de deposição de coque.

3.3.1 Pressão

Uma redução da pressão do reator aumenta o rendimento de reformado e hidrogênio, porém aumenta a taxa de deposição de coque. Usualmente, é considerada como pressão de reação, a pressão do vaso separador que é onde a pressão da unidade é controlada. Para alguns cálculos, pode ser considerada a pressão média de entrada e saída dos leitos ou a pressão de entrada do último reator que tem aproximadamente metade do inventário de catalisador. A pressão costuma ser definida na etapa de projeto, e não é uma variável que se utiliza na operação normal da unidade. Para reformas semi-regenerativas e cíclicas, as pressões podem variar de 14 kgf/cm² a 25 kgf/cm² e, para contínuas, de 2,5 kgf/cm² a 14 kgf/cm².

3.3.2 Temperatura

A temperatura é a principal variável de processo de reforma catalítica, pois a qualidade dos produtos depende fortemente dela. As taxas de todas as reações, inclusive as indesejadas, aumentam com o aumento da temperatura. Ela costuma ser expressa na forma de WAIT (*Weighted Average Inlet Temperature* – Temperatura Média Ponderada de Entrada), eq. (3.1).

$$WAIT = \frac{\sum_i (T_{in_i} M_i)}{\sum_i M_i} \quad (3.1)$$

Onde:

T_{in_i} = Temperatura de Entrada no Reator i , °C

M_i = Massa de Catalisador no Reator i , kg

3.3.3 Velocidade Espacial

A velocidade espacial impacta diretamente na qualidade dos produtos, juntamente com a temperatura. Porém, não costuma ser uma variável muito manipulada com este fim, pois depende dos rendimentos de naftas das unidades que produzem a carga para a unidade de reforma (tipo de petróleo nas unidades de destilação atmosféricas, severidade da unidade de coqueamento retardado, etc.). Usualmente é expressa na forma de LHSV (*Liquid Hourly Space Velocity*), eq. (3.2).

$$LHSV = \frac{Q}{V_T} \quad (3.2)$$

Onde:

Q = Vazão Volumétrica da Carga a 20°C, m³/h

V_T = Volume de Catalisador, m³

3.3.4 Razão Molar de Reciclo

Também conhecida como RMR ou H_2/oil ou H_2/HC , é a relação entre a vazão de hidrogênio circulante e a vazão de carga. Um aumento da RMR aumenta a pressão parcial de hidrogênio, o que ajuda na remoção dos precursores de coque dos sítios metálicos, ajudando a reduzir a deposição de coque no catalisador. É a variável que tem maior influência na estabilidade do catalisador pelo fato de alterar a taxa de deposição de coque. Para unidades semi-regenerativas, os valores variam de 7 a 10 e, para contínuas, de 2 a 4. A forma de cálculo da RMR para os dois tipos de unidades é diferente.

$$RMR_{SR} = \frac{F_{GR}}{F_{nafta}} \quad (3.3)$$

$$RMR_{CCR} = \frac{F_{GR} + 0.7F_{GG}}{F_{nafta}} \quad (3.4)$$

Onde:

Os índices SR e CCR significam semi-regenerativa e regeneração contínua de catalisador, respectivamente

F_{GR} é a vazão molar do gás de reciclo

F_{nafta} é a vazão molar de nafta

F_{GG} é a vazão molar do gás gerado na reforma

Tabela 3.1 – Impactos das variáveis e do teor de cloreto no processo.

Variável	Alteração	Impacto no processo
Pressão	Redução	Aumenta o rendimento dos produtos e a taxa de deposição de coque
Temperatura	Aumento	Favorece todas as reações até as indesejáveis (craqueamento e deposição de coque).
Velocidade Espacial	Redução	Aumenta a severidade devido ao maior tempo de residência no reator
Razão Molar de Reciclo	Aumento	Reduz a deposição de coque
Cloreto	Aumento	Aumenta as reações de isomerização, hidrocrackeamento e deposição de coque

3.4 QUÍMICA

As reações mais rápidas atingem o equilíbrio termodinâmico ao longo dos reatores de reforma, enquanto que algumas outras são limitadas pela cinética mais lenta. O que ocorre no reator pode ser resumido da seguinte forma (ANCHEYTA, 2011):

- A reação de desidrogenação de naftênicos e parafinas é rápida e as concentrações de equilíbrio são atingidas na primeira porção do leito catalítico.
- Olefinas são rapidamente hidrogenadas e, no equilíbrio, apenas uma pequena concentração pode existir.
- A isomerização de parafinas é suficientemente rápida e controlada termodinamicamente, o que significa que a concentração real, na saída, é próximo do equilíbrio.
- A dehidrociclicização de parafinas é muito lenta.
- A taxa de hidrocraqueamento aumenta com a pressão e reduz o rendimento de reformado.
- O coqueamento é uma reação cuja cinética é muito lenta, porém aumenta rapidamente com a baixa pressão de hidrogênio e alta temperatura.

3.4.1 Reações de desidrogenação

A conversão de naftênicos a aromáticos é a principal reação e a mais rápida de todas as reações gerais. A conversão global é a medida da severidade da reforma, mas, em unidades típicas, 90 a 98% dos naftênicos são desidrogenados (JENKINS; STEPHENS, 1980).

As reações de desidrogenação são altamente endotérmicas e causam um decréscimo na temperatura à medida que a reação progride. São as mais críticas da reforma, sendo favorecidas por altas temperaturas e baixas pressões.

A desidrogenação de derivados de ciclohexano é uma reação muito mais rápida que a dehidroisomerização de alquilciclopentanos ou a dehidrociclicização de parafinas. Entretanto, todas as três reações ocorrem simultaneamente e são necessárias para obter a concentração de aromáticos desejada no produto reformado, o que resultará no aumento de octanas.

Normalmente, o efeito da velocidade espacial na reação de desidrogenação é mínimo, uma vez que estas reações são muito rápidas. A única exceção é a desidrogenação de metilciclopentano (MCP) a benzeno, para a qual uma alta velocidade espacial diminuirá a conversão de MCP, mantidas constantes todas as demais condições. A taxa das reações de desidrogenação aumenta com o aumento do número de carbonos dos naftênicos.

3.4.2 Reações de Isomerização

A isomerização de parafinas e ciclopentanos é uma etapa fundamental na conversão destes compostos a aromáticos. Neste tipo de reação, não há consumo nem geração de hidrogênio. A isomerização de normal-parafinas a isoparafinas é

uma reação desejada, pois aumenta a octanagem do produto final. Normalmente, as concentrações na saída do último reator estão muito próximas ao equilíbrio.

Reação 3

Reação 4

3.4.3 Reações de Hidrocraqueamento

As reações de hidrocraqueamento são exotérmicas e resultam na produção de compostos de menor peso molecular. São reações relativamente lentas e, portanto, a maior parte ocorre na última seção da série de reatores. Ao contrário das demais reações da reforma, as reações de hidrocraqueamento são irreversíveis.

Estas reações são indesejáveis porque, no extremo, levam à deposição de coque, diminuição na produção de hidrogênio e baixos rendimentos finais. A taxa das reações de hidrocraqueamento aumenta com o aumento do número de átomos de carbono. A extensão das reações de hidrocraqueamento dos naftênicos é consideravelmente menor que para as parafinas, uma vez que os naftênicos são rapidamente convertidos a aromáticos.

Reação 5

A distribuição do produto craqueado é dependente das propriedades da carga, da atividade ácida do catalisador e do tipo de catalisador. Nos primeiros modelos de reforma catalítica, supôs-se que os produtos hidrocraqueados, ou seja, metano, etano, propano, butano e pentano seriam todos produzidos em,

aproximadamente, igual proporção molar. Assim, as reações químicas podem ser escritas como (SMITH, 1959):

Para obtenção de altos rendimentos e qualidade de produto, é necessário controlar cuidadosamente as reações de hidrocraqueamento e aromatização. As temperaturas dos reatores são monitoradas para observar a extensão em que cada uma dessas reações ocorre. As taxas de reação de hidrocraqueamento são baixas comparadas às de desidrogenação e de isomerização e praticamente iguais às das reações de dehidrociclicização.

3.5 CATALISADOR

O catalisador comercialmente utilizado no processo da reforma catalítica da nafta é formado por uma função metálica e uma função ácida, as quais representam sítios ativos de natureza diferente. A função metálica é normalmente de Pt ou Pt com algum outro metal, como Re ou Sn. A função ácida é fornecida pelo suporte de alumina, cuja acidez é promovida e controlada pela adição de halogênios, geralmente cloro.

Em processos de reforma catalítica, a desativação do catalisador é, geralmente, causada por remoção de ácido clorídrico do catalisador sob condições de operação e por deposição de coque no catalisador. Em adição, a dispersão do metal ativo pode ser afetada negativamente, por altas temperaturas, especialmente durante a queima do carbono.

A perda de acidez por remoção de ácido clorídrico é uma desativação reversível e é, geralmente, compensada pela dosagem de um composto contendo cloro na carga, por exemplo, ácido clorídrico ou um composto orgânico que pode ser facilmente convertido em ácido clorídrico, tal como tetracloroetileno. A taxa de dosagem depende do conteúdo de água (real + potencial) na carga e o nível de cloro em estado estacionário desejado no catalisador.

A taxa de deposição de coque e, portanto, a velocidade da desativação para um dado catalisador e carga depende das condições de operação, em particular da pressão de operação e razão molar de reciclo. A altas pressões, menos carbono é depositado e conseqüentemente é obtida uma vida mais longa para o catalisador. Entretanto, altas pressões são desfavoráveis para reações de desidrogenação que produzem hidrogênio e os hidrocarbonetos aromáticos desejados. Além disso, devido ao grau de hidrocraqueamento crescente, o rendimento líquido é menor e a pureza de hidrogênio é diminuída.

A desativação do catalisador tem conseqüências importantes para o projeto de um processo e a forma como ele opera. A natureza da desativação, em particular a questão se ela pode ser revertida sob condições que são compatíveis com a operação normal ou se um tratamento separado de regeneração do catalisador é requerido para restabelecer sua atividade, bem como a escala de tempo da desativação, determinam o tipo de tecnologia e as opções de processo, como tipo de reator e configuração de processo.

4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1 MODELAGEM DE REFORMA

A nafta, carga da reforma, é uma mistura de hidrocarbonetos complexa, consistindo, em geral, de centenas de componentes com número de átomos de carbono variando de 6 a 12. Ela é constituída de parafinas normais e ramificadas, naftênicos com 5 ou 6 carbonos no anel e aromáticos de anel simples. Normalmente, para produção de compostos aromáticos puros, como benzeno, tolueno e xilenos, a faixa de carbonos é restringida para 6 a 8. Para gasolina, evita-se os hidrocarbonetos com 6 carbonos de forma a minimizar a produção de benzeno no reformado.

Como não é prático identificar todos os componentes constituintes da nafta e considerar todas as reações que ocorrem, usualmente consideram-se grupos de compostos (ou *lumps* cinéticos), tomando parte nas reações de reforma. Os *lumps* são formados com base no número de carbono dos componentes, propriedades e comportamento cinético semelhantes.

Para prever os rendimentos e as propriedades dos produtos ou mesmo melhorar as condições de processo é recomendado descrever o processo matematicamente em termos de modelos cinéticos utilizando estes *lumps*. O modelo matemático incorpora um conjunto de equações diferenciais, com as taxas de reações e suas constantes que descrevem a velocidade de cada reação envolvida no processo. Com tal modelo disponível, pode-se calcular a composição da mistura reacional ao longo dos leitos para uma dada condição inicial da reação.

Vários modelos cinéticos para representar a reforma catalítica têm sido descritos na literatura. Tais modelos apresentam diferentes níveis de sofisticação, variando de poucos *lumps* a modelos cinéticos detalhados. É convencional investigar a cinética de reações multicomponentes (incluindo processos de reforma),

restringindo-se à determinação das constantes de velocidade das reações com base em resultados experimentais e um esquema cinético que inclui os menores números possíveis de reagentes.

Smith (1959) foi o primeiro a propor tal modelo, sendo o mais simples e considerando o menor número de *lumps*. Ele adotou a hipótese de que a matéria-prima multicomponente, carga da reforma, é constituída de quatro grupos reagentes: parafinas leves (C1 – C5), parafinas (P), naftênicos (N), e aromáticos (A). Cada um desses grupos é representado por um único composto com propriedades médias daquela classe. Isto significa que, para uma mesma classe de hidrocarbonetos, nenhuma distinção é feita em relação ao número de átomos de carbono. As constantes de velocidade determinadas desta forma para as pseudo-reações são quantidades efetivas incorporadas ao conjunto de equações diferenciais, descrevendo as transformações dos reagentes definidos.

Vários trabalhos foram realizados na tentativa de melhorar o esquema cinético proposto por Smith. Dorozhov (1971) incluiu novos reagentes, fazendo distinção entre parafinas C5 – C6 e parafinas C7. Os resultados não foram muito promissores: a descrição do processo foi apenas levemente melhor, mas o modelo tornou-se muito mais complexo. Zhorov (1967, 1973) tentou desenvolver um modelo incorporando as relações entre as constantes de velocidade das reações e a composição da matéria-prima. Zhorov et al. (1980) consideraram *lumps* C5, C6 e formação direta de aromáticos a partir de parafinas.

O modelo cinético de Krane et al. (1959), apesar de tão antigo quanto o de Smith, é um dos modelos mais elaborados com 20 *lumps* e 53 reações. Este modelo considera diferentes números de átomos de carbonos em cada classe. Deste modo, a nafta foi agrupada em parafinas (P1-P10), naftênicos (N6-N10) e aromáticos (A6-A10). Apesar de ser mais complexo que o de Smith (1959), este modelo tem suas limitações. Ele não inclui a influência da temperatura e da pressão nas expressões cinéticas das reações e não inclui as reações de isomerização que são importantes também quando se quer medir o número de octanas da mistura. Esses autores publicaram valores das constantes de velocidade para as reações catalíticas de 20 hidrocarbonetos individuais sobre catalisador de platina, mas essas são úteis

apenas do ponto de vista teórico (permitem comparações das constantes de velocidade relativas para reações particulares).

Exemplos de aplicação dos modelos para simulação na indústria são o modelo Exxon, desenvolvido por Kmak e Stuckey (1973), com 22 *lumps* e o modelo Mobil, de Ramage et al. (1980), com 13 *lumps*.

Kmak e Stuckey (1973) simularam um processo de reforma com um grande número de parâmetros, usando compostos puros, misturas de compostos puros e frações de petróleo como componentes iniciais. O desenvolvimento do modelo por esta abordagem incluiu estudos em uma planta piloto em um amplo espectro de condições operacionais e reagentes, além de estudos dos perfis de concentração de 22 componentes em 4 reatores em série. O modelo desenvolvido foi pioneiro na utilização da cinética do tipo Hougen-Watson Langmuir-Hinshelwood que considera a adsorção dos compostos na superfície do catalisador, fato importante ao se considerar a catálise heterogênea.

Ramage et al. (1980, 1987) desenvolveram um modelo cinético que considera as diferenças de reatividade entre matérias-primas específicas e modificaram a cinética do processo incorporando a desativação do catalisador por formação de coque. Foram considerados também efeitos difusionais internos. A rede de reações proposta foi baseada nos estudos cinéticos de componentes puros e frações de naftênicos com pontos de ebulição próximos. Os estudos levaram à construção do modelo cinético da Mobil para processos de reforma, considerando cinética sem e com desativação. A rede de reações proposta foi capaz de prever a interconversão entre 13 *lumps* cinéticos participantes das reações de hidrocraqueamento, hidrogenação, desidrogenação, ciclização e isomerização. As equações de taxa das reações são essencialmente empíricas e restritas ao começo do ciclo de operação.

Jenkins e Stephens (1980) descreveram os fatores teóricos a serem considerados no estudo da cinética da reforma, além das principais reações envolvidas no processo. O modelo desenvolvido pelos autores apresenta 71 reações envolvendo 31 componentes. Foram ainda calculados os expoentes do termo de pressão adicionado à equação da taxa. Esses parâmetros foram posteriormente

utilizados por Padmavathi e Chaudhuri (1997) e Ancheyta et al. (2000, 2001, 2002) em seus modelos.

Turpin (1992) discutiu o uso de modelos cinéticos e de processo na avaliação do efeito da variação da carga da fracionadora no rendimento do benzeno. Apresentou ainda uma discussão das principais etapas de um procedimento para modelagem de processos de refinaria: definição do objetivo do modelo; identificação do processo, seleção do modelo; coleta de dados; validação dos dados; calibração e validação do modelo.

Coppens e Froment (1996) simularam uma unidade industrial de reforma catalítica, levando em conta a morfologia fractal da superfície interna dos poros do catalisador Pt-Re/Al₂O₃. A rede de reações consiste de 86 reações, com cinética de Hougen-Watson, entre 29 *lumps*. Difusão e reação dentro das partículas do catalisador foram rigorosamente simuladas. A desativação do catalisador por formação de coque foi incorporada ao modelo multiplicando as taxas originais por funções de desativação apropriadas, com uma concentração média de coque diferente em cada reator.

O trabalho realizado por Padmavathi e Chaudhuri (1997) considera a carga de nafta e os produtos da reforma como constituídos por 26 *lumps* de hidrocarbonetos, a divisão entre ciclopentanos e ciclohexanos; e isoparafinas e normais-parafinas é opcional, dependendo do grau de detalhamento dos dados das unidades. A desativação do catalisador devido à formação de coque também foi considerada com o uso de uma função de decaimento exponencial com o teor de coque no catalisador. Também foi modelado o vaso separador de forma a se obter a composição do gás de reciclo. Os resultados foram validados com 4 diferentes unidades e, com a função de desativação do catalisador, foi possível estimar o tempo de campanha, obtendo bons resultados em todos os casos. Behin e Kavianpour (2009) utilizaram o modelo de Padmavathi e Chaudhuri (1997) para simular uma unidade, porém incorporaram a equação de Ergun para estimar a perda de carga no reator.

Lee et al. (1997) construíram modelos em estado estacionário e dinâmico de reforma incluindo os sistemas de regeneração e circulação de catalisador utilizando o software SPEEDUP. Cada reator foi dividido em 7 CSTR's. Para o fluxo de catalisador, eles foram considerados em série e para o fluxo de hidrocarboneto em paralelo. Com o modelo dinâmico, foi possível verificar as instabilidades nos níveis da seção de regeneração a cada mudança de taxa de circulação e, assim, corrigir os parâmetros de calibração dos controladores do sistema.

Joshi e Klein (1999) utilizaram um software para construção de modelos de forma automática utilizando informação molecular (NetGen) que permite a construção de um modelo sofisticado, a simulação de processos de reforma e a predição dos resultados da reforma para uma larga faixa de parâmetros e várias matérias-primas. O software gerou um modelo para o processo, com 79 componentes e 464 reações, produtos e a taxa de variação de concentração de cada produto. A avaliação do modelo revelou uma boa concordância com dados experimentais. O modelo também pode servir como base para a definição de funções objetivos em problemas de otimização do processo.

Szczygiel (1999) analisou a cinética do processo de reforma, avaliando o efeito do tempo e da temperatura da reação no teor de substrato no decorrer de um processo que envolveu uma das seguintes três matérias-primas: heptano, uma mistura de heptano e metilciclohexano, ou uma fração de petróleo (60 – 150 °C). A predição do teor dos reagentes no curso do processo para uma temperatura arbitrária foi obtida por métodos matemáticos de análise, especialmente por uma descrição estatística do processo, em que a reforma, considerada como uma “caixa preta” foi definida em termos de equações polinomiais. A análise do resultado deste modelo facilitou a modelagem cinética que também foi baseada em balanços materiais e a cinética do processo. Os dois métodos são complementares para a análise do processo de reforma.

A série de trabalhos de Aguilar e Ancheyta (1994) e Ancheyta et al. (2000, 2001, 2002) apresentou um modelo cinético para o processo de reforma catalítica de nafta. O modelo cinético proposto é uma extensão do modelo reportado por Krane et al. (1959). O modelo leva em conta as mais importantes reações deste processo em

termos de isômeros da mesma natureza (parafínicos, naftênicos e aromáticos). Os *lumps* variam de 1 a 11 átomos de carbono para parafinas, e de 6 a 11 átomos de carbono para naftênicos e aromáticos. A formação do ciclohexano via reações de isomerização do metilciclopentano e reações de isomerização de parafinas foram consideradas no modelo. Adicionalmente, uma variação do tipo Arrhenius foi incorporada ao modelo de modo a incluir o efeito da pressão e da temperatura nas constantes de taxa de reação. O modelo cinético proposto tem 24 equações diferenciais com 71 parâmetros cinéticos (71 reações), os quais foram estimados, usando informação experimental obtida em uma planta piloto de leito fixo. Não é levada em conta a desativação do catalisador. Ancheyta et al. (2001) apresentaram a modelagem e simulação do processo de reforma catalítica de nafta. O modelo do processo é usado para prever o perfil de temperatura e a composição em uma unidade comercial de reforma catalítica semi-regenerativa consistindo de 4 reatores catalíticos. O modelo cinético foi incorporado em um modelo de reator adiabático unidimensional pseudo-homogêneo. Equações de balanços de massa e de energia foram resolvidas em estado estacionário considerando atividade catalítica constante. Ancheyta et al. (2002) descreveram o uso da modelagem cinética e do reator para simular o comportamento de uma unidade comercial de reforma semi-regenerativa empregando duas cargas diferentes: uma nafta típica, dehidrodessulfurizada, contendo todos os precursores de benzeno, e uma nafta da qual os precursores de benzeno foram removidos por destilação. Foi mostrado que a carga com teor reduzido em precursores de benzeno reduz a formação de benzeno durante a reforma. Rodríguez e Ancheyta (2011) mostraram que o modelo detalhado dos trabalhos anteriores pode ser utilizado para calcular com precisão a produção de hidrogênio que é uma preocupação cada vez maior nas refinarias.

Hu; Su e Shu (2003) e Hou et al. (2004, 2006) desenvolveram um esquema cinético simples envolvendo 17 *lumps* e 17 reações, o qual foi incorporado a um modelo de processo de modo a prever a temperatura e composição do reformado de um processo de reforma comercial. Hu; Su e Shu (2003) utilizaram a taxa de reação de Hougen-Watson considerando um fator de adsorção para a função metálica e outro para a função ácida. Nos modelos posteriores de Hou et al. (2004, 2006) estes fatores foram suprimidos. O modelo cinético inclui a perda de atividade

do catalisador por formação de coque. O reator modelado é do tipo fluxo radial, no qual a perda de carga foi desprezada.

Li; Tan e Liao (2005) criaram um modelo de uma reforma semi-regenerativa com 28 pseudo-componentes e 68 reações. O modelo considera a taxa de deposição de coque considerando a cinética de coqueamento. A perda de pressão ao longo do leito também faz parte do conjunto de equações diferenciais. O modelo foi utilizado para otimizar as temperaturas de entrada em cada reator e a razão molar de reciclo. Foram realizadas duas otimizações, considerando ou não a desativação do leito ao longo do tempo e mostrando quais os parâmetros ótimos em cada caso.

Um dos modelos cinéticos mais simples é o criado por Liang et al. (2005). Este modelo poderia ser usado, por exemplo, quando as informações sobre a carga e os produtos são poucas. A cinética e as constantes de equilíbrio descritas por Smith (1959), com 4 *lumps* e 4 reações, são aplicadas juntamente com as equações empíricas de taxa de reação para simular 4 reatores de fluxo radial ligados em série. Também utilizando o modelo básico de Smith, Mohaddecy et al. (2006) implementaram um cálculo para octanagem do produto e comparar com os dados de planta e com os resultados do simulador de processos Petro-Sim®. Conforme relatam os autores, os três apresentaram resultados similares. Já Askari et al. (2012) utilizaram o modelo de Smith para simular uma reforma contínua com fluxo radial e comparar com os dados de planta e com os resultados do software Hysys-refinery®. Segundo os autores, os resultados do Hysys e da planta apresentaram resultados similares enquanto que o modelo de Smith não apresentou resultados consistentes para o início da campanha.

Wei et al. (2008) utilizaram o software Kinetic Model Editor (KME) e o modelo anterior de Joshi e Klein (1999) para construir um modelo cinético de reforma catalítica com 116 espécies e 546 reações, considerando a desativação de catalisador. A comparação com os dados experimentais mostra que o modelo encontrado representa a unidade de forma satisfatória.

Fazeli et al. (2009) construiu um modelo com 26 componentes e 47 reações cujo principal diferencial foi a separação entre ciclopentanos e ciclohexanos. É possível verificar que os ciclopentanos convertem menos e de forma mais lenta do que os ciclohexanos.

Arani et al. (2009) criaram um modelo com 17 lumps de C6 a C8+ e com apenas 15 reações. Para as taxas de reação foram consideradas expressões do tipo Hougen-Watson Langmuir-Hinshelwood, além de equações para a desativação de catalisador e perda de pressão no leito. Neste trabalho foram estudadas as influências da RMR e da velocidade espacial.

Sotelo-Boyás e Froment (2009) desenvolveram um modelo detalhado para reforma catalítica com catalisador de Pt-Sn e reator de fluxo radial. O autor fez comparações entre modelos cinéticos pseudo-homogêneo e heterogêneo, considerando as limitações de difusão dentro da partícula de catalisador e concluiu que o caráter heterogêneo das reações deve ser considerado.

Stijepovic et al. (2009, 2010) modelou uma reforma catalítica com regeneração contínua com fluxo radial e desativação de catalisador. Para minimizar os erros da simplificação de estado quase-estacionário o reator foi fragmentado em pequenas porções com mesma atividade do catalisador. Este modelo foi utilizado para otimizar a unidade tendo como função objetivo a massa de combustível consumido no forno por massa de reformado produzido.

Hongjun et al. (2010) desenvolveram um modelo com 27 lumps de forma a detalhar bem a divisão entre os isômeros aromáticos, os hidrocarbonetos aromáticos de 9 carbonos foram divididos em trimetilbenzeno, metil-etilbenzeno e propilbenzeno, além da divisão dos aromáticos de 8 carbonos em xilenos e etilbenzeno. Foi calculada a deposição de coque em duas dimensões (radial e axial). O modelo do trabalho de Gyngazova et al. (2011) também calcula a deposição de coque em duas dimensões, além disso considera o perfil dos hidrocarbonetos em duas dimensões.

Gyngazova (2011) fez também a seguinte constatação: mais de 95% das novas reformas catalíticas são projetadas com regeneração contínua de catalisador (CCR). Além disso, muitas unidades que foram originalmente concebidas como SR foram alteradas para CCR. Apesar de as unidades CCR terem aumentado de importância, a maior parte dos artigos publicados em relação à modelagem e otimização de processos de reforma catalítica de nafta são do processo SR.

De acordo com a Hydrocarbon Publishing (2013), do último quadrimestre de 2009 ao segundo de 2013, dos 40 artigos publicados sobre o processo de reforma catalítica de nafta, 15 são da Universidade de Shiraz no Irã, com o foco em modelagem e seletividade de reforma para hidrogênio e aromáticos. Alguns exemplos destes artigos se destacam pelo estudo e modelagem de novas tecnologias, como:

- uso de um processo exotérmico juntamente com a reforma visando uma melhor integração energética com maiores rendimentos. Foram testadas a produção de anilina a partir de nitrobenzeno (IRANSHAHI et al., 2010) e a hidrodealquilação de tolueno (MEIDANSHAHI et al., 2011); e
- combinação do uso de membranas permeáveis a hidrogênio com outros tipos de reatores, como reatores esféricos (RAHIMPOUR et al. 2011) e reatores tubulares isotérmicos (IRANSHAHI et al., 2012).

No mesmo caminho de uso de membranas permeáveis a hidrogênio está o trabalho de Stijepovic (2012), que relata aumentos expressivos nas produções de hidrogênio e aromáticos com este tipo de tecnologia.

Tabela 5.2 apresentam quais dados de processos e de laboratório foram coletados para calibração e validação do modelo.

Tabela 5.1 – Dados de processo necessários para a validação do modelo.

Dados de Processo
Vazão de nafta
Vazão de reformado
Vazão de GLP
Vazão de gás
Vazão de gás de reciclo
Pressão de entrada do 1° reator
Temperatura de entrada do 1° reator
Temperatura de saída do 1° reator
Temperatura de entrada do 2° reator
Temperatura de saída do 2° reator
Temperatura de entrada do 3° reator
Temperatura de saída do 3° reator
Temperatura de entrada do 4° reator
Temperatura de saída do 4° reator
Nível do tanque de nafta

Tabela 5.2 – Dados de laboratório necessários para a validação do modelo.

Dados de Laboratório
Cromatografia da Nafta
Cromatografia do Reformado
Cromatografia do GLP
Cromatografia do Gás
Cromatografia do Gás de Reciclo

Os dados das tabelas acima foram coletados com os seguintes propósitos:

- as vazões e as cromatografias foram utilizadas para o balanço de massa geral e balanço molar de carbono e hidrogênio, e depois como dados para calibração e validação;
- as vazões de gás de reciclo e nafta também foram utilizadas para calcular a razão molar de reciclo;
- a pressão serviu apenas para confirmar que todos os pontos estão no mesmo nível de pressão - normalmente não é uma variável de processo;
- as temperaturas de entrada de todos os reatores foram utilizadas para calcular a WAIT e utilizá-la como dado de entrada do modelo;

- as temperaturas de saídas dos reatores foram utilizadas para calibrar o modelo, sendo comparada com o valor previsto pelo modelo na função de erro; e
- o nível do tanque de nafta foi utilizado para aferir o instrumento de vazão de carga, por se tratar de uma medida mais confiável do que aquelas associadas às placas de orifício.

Os dados foram todos coletados do OSIsoft PI System® via Microsoft Excel®. Os balanços de massa geral, molar de carbono e molar de hidrogênio foram fechados diariamente. Foram selecionados apenas os dias que se enquadraram nos critérios abaixo:

- Estado estacionário de vazão e qualidade de carga.
- Os três balanços apresentaram erro menor que 3%.
- Razão molar de reciclo maior que 3,5.
- Vazão de carga menor que 1400 m³/d.
- WAIT menor que 493°C.
- Soma dos diferenciais de temperatura dos reatores maior que 175°C.

A pressão é constante, portanto não chegou a ser um critério de corte. Estes fatores foram determinados para minimizar o erro causado pela atividade do catalisador. Como não é feita uma amostragem de forma sistemática, os dados de coque no catalisador não podem ser utilizados.

Estes dados foram então reconciliados, utilizando a ferramenta solver do Excel®, cuja função objetivo foi minimizar o erro quadrático dos 3 balanços alterando as vazões dos produtos. A vazão de nafta foi aferida com o instrumento de nível do tanque de carga e, por este motivo, o erro foi distribuído apenas entre os produtos.

Destes pontos, também foram descartados os que apresentavam grande variabilidade. Por se tratar de poucos pontos, esta análise foi feita no Excel considerando a média e o desvio padrão.

Da massa total de dados restaram 36 pontos. Estes foram separados em 6 grupos conforme o período e de cada grupo foi escolhido o ponto intermediário para ser utilizado na validação. Os demais 30 pontos foram utilizados para a calibração do modelo.

5.2 MODELAGEM MATEMÁTICA

Descrever matematicamente um processo pode ajudar a prever a composição e as propriedades dos produtos e, portanto, melhorar as condições de processo e as propriedades estruturais do catalisador. Assim, é importante desenvolver um modelo cinético apropriado capaz de prever a composição detalhada do reformado de modo a usá-lo, em combinação com o modelo do reator de reforma catalítica, para fins de simulação e otimização. O objetivo destes modelos foi definido por Ramage et al. (1980):

- Determinar a cinética da reforma usando o menor número possível de *lumps* e o menor número possível de reações entre esses *lumps* de modo que os parâmetros cinéticos resultantes independam da composição alimentada.

A precisão do modelo de processo depende fortemente do nível de detalhe do modelo cinético usado para prever a composição do reformado. Geralmente, modelos detalhados são teoricamente confiáveis, porém mais complicados e não são os melhores para aplicações comerciais (HOU et al., 2004). Isso se deve ao custo de análise dos componentes e à necessidade de dados de planta em quantidade suficiente para a estimação dos parâmetros. Por outro lado, modelos muito simples, como o de Smith (1959), levam a simplificações indesejáveis para a representação da cinética do processo. Por exemplo, parafinas normais e ramificadas podem ser consideradas em *lumps* separados de modo a considerar as reações de isomerização de parafinas a isoparafinas, importantes para o aumento do número de octanas do reformado. O fato de considerar naftênicos com 5 e 6 átomos de carbono juntos no mesmo *lump* está sujeito a críticas devido ao fato de que o ciclohexano transforma-se em benzeno em uma reação de desidrogenação

mais facilmente que o ciclopentano (KUO; WEI, 1969). O modelo deve, então, ser elaborado de acordo com a quantidade e qualidade da informação disponível.

Com base nos critérios citados acima e no objetivo da unidade que é a produção de BTX e hidrogênio, o modelo proposto do reator da unidade de reforma catalítica de nafta apresenta as seguintes reações:

nas quais P , N e A são respectivamente compostos parafínicos, naftênicos e aromáticos com n e m número de carbonos.

As seguintes simplificações foram adotadas:

- Todas as parafinas, naftênicos e aromáticos foram agrupados em compostos de mesmo número de carbono, à exceção do MCP (metilciclopentano) que apresenta uma reação de isomerização para ciclohexano que exerce grande influência na produção de benzeno (ANCHEYTA, 2011).
- Os aromáticos de 8 carbonos não foram subdivididos (ANCHEYTA, 2011), pois não existe, atualmente, interesse em nenhum dos compostos especificamente.
- Não foram consideradas as reações de isomerização de normais parafinas a isoparafinas (HOU et al., 2006), pois o objetivo da unidade é a produção de BTX, não sendo necessário o cálculo de octanagem a partir dos resultados do modelo.
- Nas condições de reação, as reações de hidrocraqueamento de aromáticos e naftênicos para parafinas com menor número de carbono são desprezíveis (HOU et al., 2006).

- O hidrocraqueamento de parafinas foi subdividido em detalhe (HOU et al., 2006) devido à grande variabilidade dos dados da unidade.
- Apesar de ocorrerem, não foi considerado o hidrocraqueamento de parafinas de 9 carbonos devido à reduzida participação destas na carga da unidade e ao aumento do número de reações no modelo final (4 reações a mais).

As reações descritas acima podem ser visualizadas no diagrama esquemático mostrado na Figura 5.2. Foi adotado como base o esquema de reações de Hou et al. (2006) à exceção das considerações baseadas em Ancheyta (2011), como a inserção do MCP e a junção do aromáticos de 8 carbonos em um só grupo e da última simplificação para os compostos de 9 carbonos. Estas hipóteses foram adotadas baseadas nos dados de processos (alto teor de MCP na carga e baixo teor de C9) e no interesse em relação aos produtos finais (não necessidade de divisão dos A8).

Figura 5.2 – Esquemático das reações do modelo proposto.

5.2.1 Modelo Cinético

O modelo cinético presente nas reações é um modelo de pseudo-primeira ordem (ANCHEYTA et al., 2001), o qual possui como parâmetros a constante de reação cinética e a composição molar do hidrocarboneto, como mostra a eq. (5.1).

$$r_i = k_i \cdot y_j \quad (5.1)$$

Entretanto, de acordo com a origem dos dados obtidos, a constante de reação cinética deve ser corrigida em função da temperatura e pressão do reator (ANCHEYTA et al., 2001). Nesse caso, utiliza-se a eq. (5.2).

$$k_i = k_{oi} \cdot \exp\left(\frac{E_{Ai}}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right)\right) \cdot \left(\frac{P}{P_0}\right)^{\alpha_k} \quad (5.2)$$

Um algoritmo de ajuste dos parâmetros cinéticos, que será explicado no subitem 5.2.3, foi utilizado para determinar as constantes de reação do modelo cinético. Quando se faz este ajuste, como os dados são determinados a partir de dados históricos da planta, pode-se considerar que as constantes de reações cinéticas já estão influenciadas pela pressão. Consequentemente, não há a necessidade da correção dos valores para esse fator. Dessa maneira, o modelo é descrito pela eq. (5.3):

$$r_i = k_{oi} \cdot \exp\left(\frac{E_{Ai}}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right)\right) \cdot y_j \quad (5.3)$$

Os valores de energia de ativação utilizados, foram os reportados por Krane (1959), conforme Tabela.

Tabela 5.3 – Energia de Ativação. Krane (1959)	
Reação	Energia de Ativação (kcal/mol)
Isomerização	45
Desidrogenação	30
Hidrocrackeamento	55

5.2.2 Modelo do Reator

O modelo do reator é constituído por balanços de massa e energia do sistema, combinados com o modelo para a taxa de reação. Foram assumidas as seguintes simplificações para o modelo:

- A temperatura e a concentração são homogêneas ao longo da direção axial (HU, SU e SHU, 2003).
- O efeito de difusão no catalisador foi considerado desprezível, podendo ser incorporado na constante cinética (ANCHEYTA, 2011).

Assim, o reator foi considerado um PFR adiabático homogêneo unidimensional em estado estacionário (STIJEPOVIC et al., 2009) e as equações diferenciais foram integradas de tal modo que a composição do reformado e o perfil de temperatura se apresentassem ao longo do reator. A Figura 5.3 mostra desenhos esquemáticos do reator com a região preenchida por catalisador destacada em cinza.

Figura 5.3 – Desenho esquemático do reator com fluxo radial (vistas lateral e superior).

Como o reator tem fluxo radial e foram desprezadas as outras direções, o elemento de diferencial de controle é um anel de espessura dR , como mostrado na Figura 5.4.

Figura 5.4 – Desenho esquemático do leito de catalisador com fluxo radial.

A equação de balanço de massa para um reator tipo PFR é representada pela eq. (5.4).

$$\frac{dF_j}{dV} = r_j \quad (5.4)$$

Como se deseja um elemento diferencial no sentido radial, o volume foi dividido em termos de raio e área.

$$\frac{dF_j}{dR} = A \cdot r_j \quad (5.5)$$

A área vista pelo catalisador será um retângulo com as dimensões da eq. (5.6).

$$A = 2\pi R L_k \quad (5.6)$$

Onde:

L_k é a altura do leito catalítico de cada reator

A taxa de reação representada nas eqs. (5.1) e (5.3) está em unidades de kmol/h, pois y_j é a quantidade molar dos componentes, porém os dados de entrada estão em termos de vazão molar, F_j .

$$y_j = \frac{F_j}{LHSV \cdot V_c} \quad (5.7)$$

Logo, o balanço de massa é representado pela eq. (5.8), abaixo.

$$\frac{dF_j}{dR} = \frac{2\pi RL_k}{LHSV.V_c} \sum_{i=1}^{NREAC} r_i \cdot \quad (5.8)$$

Similarmente, o balanço de energia é apresentado pela eq. (5.9).

$$\frac{dT}{dR} = \frac{2\pi RL_k}{LHSV.V_c} \frac{\sum_{i=1}^{NREAC} r_i \cdot (-\Delta H_i)}{\sum_{j=1}^{NCOMP} F_j \cdot Cp_j} \quad (5.9)$$

Onde:

k = número de reatores

i = número de reações

j = número de compostos

O valor de ΔH da reação i é função do ΔH de formação de cada composto consumido como reagente ou gerado como produto.

$$\Delta H_i = \left(\sum_{prod} \Delta H_j^f - \sum_{reag} \Delta H_j^f \right)_i \quad (5.10)$$

Como o ΔH^f é função da temperatura, seu valor deve ser corrigido para a temperatura real através da eq. (5.11).

$$\Delta H^f(T) = \Delta H^f(T_0) + \int_{T_0}^T Cp \cdot dT \quad (5.11)$$

O calor específico também foi avaliado como dependente da temperatura de acordo com a eq. (5.12).

$$Cp_j = a + bT + cT^2 + dT^3 \quad (5.12)$$

Os valores de entalpia de formação e dos coeficientes do calor específico foram retirados de Reid; Prausnitz e Sherwood (1977).

5.2.3 Resolução do Sistema

O algoritmo para a obtenção dos parâmetros cinéticos, assim como a resolução do sistema de equações diferenciais foi realizada através do *software* MATLAB ® versão 7.12.0 (R2011a), utilizando-se para tanto as rotinas *lsqnonlin* e *ode15s*, respectivamente.

O modelo foi calibrado utilizando os 30 pontos experimentais disponíveis, de forma a encontrar as constantes cinéticas das reações, k_{0i} . O algoritmo minimiza o somatório dos erros quadráticos entre o resultado real e o predito pelo modelo, como apresentado na eq (5.13).

$$F_{obj} = \sum_1^s \left(\sum_1^j (ym_j - yr_j)^2 + \sum_1^k \left(\frac{Tm_k - Tr_k}{Tr_k} \right)^2 \right) \quad (5.13)$$

Onde:

F_{obj} : função objetivo a ser minimizada

s: número de pontos reais para calibração

j: número de compostos

k: número de reatores

ym_j : valor predito pelo modelo na saída do último reator para o composto j

yr_j : valor real na saída do último reator para o composto j

Tm_k : temperatura predita pelo modelo na saída do reator k

Tr_k : temperatura real na saída do reator k

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Unidade de Reforma Catalítica da Refinaria Presidente Bernardes em Cubatão (RPBC), pertencente à Petrobras, passou por uma alteração de tecnologia. De 1968 até final de 2011, esta unidade era do tipo semi-regenerativa e, em meados de 2012, passou a operar com uma de circulação e regeneração contínua de catalisador. A unidade anterior havia sido modelada pelo Laboratório de Simulação e Controle de Processos do Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo e os resultados foram apresentados no relatório “Desenvolvimento de Simulador para Reforma de Gasolina”. Entretanto, este modelo não se aplica mais, pois apesar de continuar com o mesmo tipo de carga e modo de operação, ocorreram grandes alterações de processo, como: o reator passou de fluxo axial para fluxo radial e a pressão de reação e a razão molar de reciclo diminuíram consideravelmente.

6.1 MODELO DA UNIDADE INDUSTRIAL

Com base nas premissas anteriores, foi elaborado o modelo da unidade industrial. Os compostos utilizados no cálculo estão definidos como 18 *lumps* mais hidrogênio. A identificação de compostos com os elementos do vetor y está apresentada na Tabela 6.1, sendo y_{19} o hidrogênio.

Tabela 6.1 – Compostos considerados no modelo da unidade industrial.

<i>Parafinas</i>		<i>Naftênicos</i>		<i>Aromáticos</i>	
y_1	P_1	y_{10}	MCP	y_{15}	A_6
y_2	P_2	y_{11}	N_6	y_{16}	A_7
y_3	P_3	y_{12}	N_7	y_{17}	A_8
y_4	P_4	y_{13}	N_8	y_{18}	A_9
y_5	P_5	y_{14}	N_9		
y_6	P_6				
y_7	P_7				
y_8	P_8				
y_9	P_9				

As 24 reações consideradas no modelo estão apresentadas e numeradas na Tabela 6.2 com as suas respectivas equações de taxa de reação.

Tabela 6.2 – Reações consideradas no modelo proposto e suas respectivas equações de taxa.

Número	Reação	Equação da Taxa de Reação
1	$P_5 + H_2 \xrightarrow{k_1} P_4 + P_1$	$r_1 = k_1 y_5$
2	$P_5 + H_2 \xrightarrow{k_2} P_3 + P_2$	$r_2 = k_2 y_5$
3	$P_6 + H_2 \xrightarrow{k_3} P_5 + P_1$	$r_3 = k_3 y_6$
4	$P_6 + H_2 \xrightarrow{k_4} P_4 + P_2$	$r_4 = k_4 y_6$
5	$P_6 + H_2 \xrightarrow{k_5} 2P_3$	$r_5 = k_5 y_6$
6	$P_7 + H_2 \xrightarrow{k_6} P_6 + P_1$	$r_6 = k_6 y_7$
7	$P_7 + H_2 \xrightarrow{k_7} P_5 + P_2$	$r_7 = k_7 y_7$
8	$P_7 + H_2 \xrightarrow{k_8} P_4 + P_3$	$r_8 = k_8 y_7$
9	$P_8 + H_2 \xrightarrow{k_9} P_7 + P_1$	$r_9 = k_9 y_8$
10	$P_8 + H_2 \xrightarrow{k_{10}} P_6 + P_2$	$r_{10} = k_{10} y_8$
11	$P_8 + H_2 \xrightarrow{k_{11}} P_5 + P_3$	$r_{11} = k_{11} y_8$
12	$P_8 + H_2 \xrightarrow{k_{12}} 2P_4$	$r_{12} = k_{12} y_8$
13	$P_6 \xrightarrow{k_{13}} N_6 + H_2$	$r_{13} = k_{13} y_6$
14	$P_7 \xrightarrow{k_{14}} N_7 + H_2$	$r_{14} = k_{14} y_7$
15	$P_8 \xrightarrow{k_{15}} N_8 + H_2$	$r_{15} = k_{15} y_8$
16	$P_9 \xrightarrow{k_{16}} N_9 + H_2$	$r_{16} = k_{16} y_9$
17	$MCP \xrightarrow{k_{17}} N_6$	$r_{17} = k_{17} y_{10}$
18	$N_6 + H_2 \xrightarrow{k_{18}} P_6$	$r_{18} = k_{18} y_{11}$
19	$N_7 + H_2 \xrightarrow{k_{19}} P_7$	$r_{19} = k_{19} y_{12}$
20	$N_8 + H_2 \xrightarrow{k_{20}} P_8$	$r_{20} = k_{20} y_{13}$
21	$N_6 \xrightarrow{k_{21}} A_6 + 3H_2$	$r_{21} = k_{21} y_{11}$
22	$N_7 \xrightarrow{k_{22}} A_7 + 3H_2$	$r_{22} = k_{22} y_{12}$
23	$N_8 \xrightarrow{k_{23}} A_8 + 3H_2$	$r_{23} = k_{23} y_{13}$
24	$N_9 \xrightarrow{k_{24}} A_9 + 3H_2$	$r_{24} = k_{24} y_{14}$

De acordo com o modelo de reação proposto, o balanço de massa por componente pode ser feito como mostram as equações a seguir.

$$\frac{dy_1}{dR} = r_1 + r_3 + r_6 + r_9 \quad (6.1)$$

$$\frac{dy_2}{dR} = r_2 + r_4 + r_7 + r_{10} \quad (6.2)$$

$$\frac{dy_3}{dR} = r_2 + 2 * r_5 + r_8 + r_{11} \quad (6.3)$$

$$\frac{dy_4}{dR} = r_1 + r_4 + r_8 + 2 * r_{12} \quad (6.4)$$

$$\frac{dy_5}{dR} = -r_1 - r_2 + r_3 + r_7 + r_{11} \quad (6.5)$$

$$\frac{dy_6}{dR} = -r_3 - r_4 - r_5 - r_{13} + r_6 + r_{10} + r_{18} \quad (6.6)$$

$$\frac{dy_7}{dR} = -r_6 - r_7 - r_8 - r_{14} + r_9 + r_{19} \quad (6.7)$$

$$\frac{dy_8}{dR} = -r_9 - r_{10} - r_{11} - r_{12} - r_{15} + r_{20} \quad (6.8)$$

$$\frac{dy_9}{dR} = -r_{16} \quad (6.9)$$

$$\frac{dy_{10}}{dR} = -r_{17} \quad (6.10)$$

$$\frac{dy_{11}}{dR} = -r_{18} - r_{21} + r_{13} + r_{17} \quad (6.11)$$

$$\frac{dy_{12}}{dR} = -r_{19} - r_{22} + r_{14} \quad (6.12)$$

$$\frac{dy_{13}}{dR} = -r_{20} - r_{23} + r_{15} \quad (6.13)$$

$$\frac{dy_{14}}{dR} = -r_{24} + r_{16} \quad (6.14)$$

$$\frac{dy_{15}}{dR} = r_{21} \quad (6.15)$$

$$\frac{dy_{16}}{dR} = r_{22} \quad (6.16)$$

$$\frac{dy_{17}}{dR} = r_{23} \quad (6.17)$$

$$\frac{dy_{18}}{dR} = r_{24} \quad (6.18)$$

$$\begin{aligned} \frac{dy_{19}}{dR} = & -r_1 - r_2 - r_3 - r_4 - r_5 - r_6 - r_7 - r_8 - r_9 - r_{10} - r_{11} - r_{12} - r_{18} \\ & - r_{19} - r_{20} + r_{13} + r_{14} + r_{15} + r_{16} + 3 * (r_{21} + r_{22} + r_{23} \\ & + r_{24}) \end{aligned} \quad (6.19)$$

As equações diferenciais acima, acrescidas da equação de balanço de energia, eq. (5.9), foram resolvidas de forma simultânea com a rotina *ode15s* do MATLAB® versão 7.12.0 (R2011a).

As variáveis de entrada e saída do modelo estão indicadas nas Tabela 6.3 e Tabela 6.4, respectivamente.

Tabela 6.3 – Variáveis de entrada do modelo da unidade industrial.

Variável	Unidade
Vazão molar de y_j	[kmol/h]
WAIT	[K]

Tabela 6.4 – Variáveis de saída do modelo da unidade industrial.

Variável	Unidade
Porcentagem do leito	[%]
Vazão molar de y_j	[kmol/h]
Temperatura	[K]

Os dados dimensionais dos reatores, as propriedades dos compostos e as quantidades e propriedades do catalisador estão inseridos no modelo como parâmetros. As informações sobre os reatores e sobre o catalisador foram suprimidas por motivos de sigilo.

6.2 CALIBRAÇÃO DO MODELO

Utilizando como estimativa inicial os valores de k_0 reportados por Ancheyta (2011) e os 30 pontos experimentais citados anteriormente, chegou-se, através da minimização da eq (5.13) com a rotina *lsqnonlin* do MATLAB® versão 7.12.0 (R2011a), aos valores de k_{0i} mostrados na Tabela 6.5. Os valores obtidos dependem fortemente da estimativa inicial, por esta razão foram utilizados os dados reportados na literatura (STIJEPOVIC et al., 2009), sendo assim, os valores encontrados são ótimos locais.

Tabela 6.5 – Constantes cinéticas do modelo proposto.

Constante cinética	Valor
k ₀₁	0,0119
k ₀₂	0,0429
k ₀₃	0,0765
k ₀₄	0,1325
k ₀₅	0,0428
k ₀₆	0,0632
k ₀₇	0,0039
k ₀₈	0,0306
k ₀₉	0,2607
k ₁₀	0,4644
k ₁₁	1,0205
k ₁₂	0,4529
k ₁₃	0,0098
k ₁₄	0,6205
k ₁₅	1,2113
k ₁₆	4,1070
k ₁₇	1,7301
k ₁₈	3,1693
k ₁₉	0,8410
k ₂₀	3,0085
k ₂₁	12,7399
k ₂₂	36,6167
k ₂₃	1,7224
k ₂₄	38,9468

6.3 VALIDAÇÃO DO MODELO

O modelo proposto foi avaliado para 6 pontos experimentais, os quais são chamados casos A a F. Os resultados, por tipo de hidrocarbonetos, obtidos com o modelo estão mostrados nas figuras a seguir na forma de gráficos de paridade com a variável reduzida, conforme eq. (6.20), por motivos de sigilo.

$$\tilde{y}_i = \frac{y_i - y_{\min}}{y_{\max} - y_{\min}} \quad (6.20)$$

Onde:

y_i é a variável a ser reduzida

$y_{\min}$ é o valor mínimo da variável no intervalo avaliado

$y_{\max}$ é o valor máximo da variável no intervalo avaliado

A predição dos valores de hidrogênio (Figura 6.1) está bem aderente, o que é muito bom devido a crescente demanda e importância de hidrogênio nas refinarias.

Figura 6.1 – Comparação entre o resultado do modelo e o valor real para o teor de hidrogênio.

Para os gases (Figura 6.2) o modelo está com boa correlação, apesar da grande variação nos valores reais, o que não é muito esperado dada a estabilidade do processo.

Figura 6.2 – Comparação entre o resultado do modelo e o valor real para o teor de compostos leves.

Para o teor de parafinas (Figura 6.3) os resultados não são satisfatórios, pois há uma grande variabilidade nos valores, provavelmente devido às reações de hidrocraqueamento, que são influenciadas tanto pela atividade do catalisador devido à deposição de coque quanto pelo teor de cloreto no catalisador.

Figura 6.3 – Comparação entre o resultado do modelo e o valor real para o teor de parafinas.

Para os naftênicos (Figura 6.4), o valor real é bem pequeno, da ordem de 1% em mol do produto. Portanto, se o valor real for 1% e o modelo prever 1,2%, é um erro absoluto bem aceitável, porém é um erro relativo de 20%.

Figura 6.4 – Comparação entre o resultado do modelo e o valor real para o teor de naftênicos.

Percebe-se que para o teor de aromáticos (Figura 6.5), o modelo apresenta um resultado aceitável.

Figura 6.5 – Comparação entre o resultado do modelo e o valor real para o teor de aromáticos.

Como o objetivo desta unidade é a produção de BTX, o gráfico de aromáticos foi subdividido de forma a se fazer a análise individual. Na Figura 6.6, que apresenta os valores de benzeno, percebe-se uma ótima aderência entre os resultados do modelo e os valores reais.

Figura 6.6 – Comparação entre o resultado do modelo e o valor real para o teor de benzeno.

Para o tolueno (Figura 6.7), o modelo apresenta um pouco mais de dispersão, mas ainda pode ser considerado satisfatório.

Figura 6.7 – Comparação entre o resultado do modelo e o valor real para o teor de tolueno.

Para os aromáticos de 8 carbonos (Figura 6.8), que considera orto-xileno, meta-xileno, para-xileno e etilbenzeno, a variação é aceitável.

Figura 6.8 – Comparação entre o resultado do modelo e o valor real para o teor de xilenos e etilbenzeno.

Todos os gráficos de paridade apresentados mostram que não existe nenhum problema sistemático, pois a variabilidade dos resultados encontra-se de forma dispersa em relação à linha contínua. Isso pode ser confirmado com o gráfico dos

resíduos, que é a diferença entre o valor real e o previsto e deve apresentar um comportamento randômico (BOX, 1978). Na Figura 6.9 percebe-se que todos os compostos possuem desvios positivos, negativos e nenhuma tendência de aumento ou redução com a variação do valor real.

Figura 6.9 – Gráficos de resíduos.

Na Tabela 6.6 estão apresentados todos os resultados do modelo, assim como os dados reais e o erro absoluto, em porcentagem mássica, que mostra o hidrogênio em uma mesma ordem de grandeza em relação aos demais. Percebe-se que os erros estão bem pequenos, para os casos *A*, *B* e *F* nenhum erro chega a 1,0.

Tabela 6.6 – Composição real e do modelo em porcentagem mássica na saída.

	A			B			C		
	Real	Modelo	Erro	Real	Modelo	Erro	Real	Modelo	Erro
H2	7,55	7,35	-0,20	7,00	6,95	-0,04	7,74	7,78	0,04
P1	1,50	1,58	0,08	2,20	1,96	-0,24	2,04	2,13	0,08
P2	3,52	3,79	0,26	4,54	4,35	-0,18	3,84	5,09	1,25
P3	5,17	6,03	0,86	7,30	7,48	0,18	6,74	7,25	0,50
P4	5,95	6,65	0,70	7,66	8,18	0,52	8,49	8,52	0,03
P5	5,54	6,02	0,48	4,90	5,66	0,75	6,91	5,71	-1,20
P6	13,69	13,52	-0,17	11,72	12,68	0,96	12,48	12,53	0,05
P7	9,43	9,21	-0,22	7,94	7,16	-0,77	7,51	6,61	-0,90
P8	2,01	2,12	0,11	1,19	1,11	-0,09	0,98	0,73	-0,25
P9	0,07	0,01	-0,07	0,14	0,00	-0,13	0,15	0,00	-0,15
MCP	0,81	0,84	0,03	0,67	0,56	-0,12	0,71	0,38	-0,33
N6	0,03	0,08	0,04	0,03	0,06	0,03	0,03	0,04	0,01
N7	0,08	0,10	0,02	0,06	0,09	0,02	0,07	0,08	0,01
N8	0,86	0,74	-0,12	0,76	0,41	-0,35	0,81	0,28	-0,53
N9	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
A6	7,95	8,09	0,14	9,24	9,14	-0,10	8,57	8,83	0,25
A7	23,04	22,08	-0,95	23,04	22,78	-0,27	21,69	23,48	1,78
A8	11,70	10,97	-0,73	10,51	10,33	-0,18	10,21	9,44	-0,77
A9	1,10	0,83	-0,28	1,10	1,11	0,00	1,00	1,12	0,12
	D			E			F		
	Real	Modelo	Erro	Real	Modelo	Erro	Real	Modelo	Erro
H2	7,68	7,52	-0,16	8,61	8,62	0,01	7,26	7,36	0,10
P1	1,75	1,67	-0,09	1,91	1,81	-0,10	1,77	1,77	0,01
P2	4,14	3,96	-0,18	4,29	4,38	0,09	4,24	4,26	0,02
P3	7,21	7,34	0,12	6,04	7,02	0,98	7,22	7,32	0,10
P4	7,82	7,88	0,06	6,70	7,71	1,01	8,28	7,74	-0,54
P5	5,04	5,27	0,23	6,54	3,87	-2,68	4,33	3,82	-0,51
P6	14,36	14,93	0,56	13,17	12,89	-0,29	13,01	12,32	-0,68
P7	8,14	8,86	0,72	8,62	8,83	0,21	9,60	9,51	-0,09
P8	1,07	1,73	0,66	1,31	1,75	0,44	1,62	2,11	0,49
P9	0,02	0,01	-0,01	0,07	0,00	-0,06	0,03	0,01	-0,02
MCP	0,73	0,97	0,24	0,82	0,84	0,02	1,03	0,89	-0,14
N6	0,04	0,09	0,05	0,04	0,08	0,03	0,05	0,08	0,03
N7	0,07	0,10	0,03	0,08	0,10	0,02	0,08	0,10	0,02
N8	0,77	0,61	-0,17	0,54	0,61	0,07	0,67	0,73	0,06
N9	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
A6	9,83	9,88	0,05	9,24	9,27	0,03	9,07	9,00	-0,07
A7	21,12	19,22	-1,90	22,13	21,87	-0,26	21,76	22,06	0,30
A8	9,23	9,58	0,35	9,31	9,82	0,51	9,28	10,27	0,99
A9	0,97	0,40	-0,56	0,56	0,54	-0,03	0,69	0,63	-0,06

O modelo representou de forma adequada todas as reações ao longo do leito de catalisador, conforme exemplo do caso A, mostrado nas figuras abaixo. Na Figura 6.10, percebe-se que as parafinas são convertidas de forma mais lenta e que as mais pesadas se convertem em naftênicos ou são hidrocraqueadas em maior quantidade do que as parafinas de menor número de carbono.

Figura 6.10 – Perfil da composição molar de parafinas no reformado.

Os naftênicos desidrogenam rapidamente no 1º e 2º reator. No último reator quase não há mais conversão a aromáticos, como pode ser visto na Figura 6.11.

Figura 6.11 – Perfil da composição molar de naftênicos no reformado.

A Figura 6.12 confirma a observação anterior, mostrando que os naftênicos que reagem nos primeiros dois leitos são convertidos a aromáticos.

Figura 6.12 – Perfil da composição molar de aromáticos no reformado.

Outra utilidade do modelo é a representação do perfil de temperatura ao longo do leito. A Figura 6.13 mostra os 6 casos de validação.

As temperaturas de saída dos 2 últimos reatores têm erros muito baixos, sendo o maior deles 3,34°C, no caso *D*. Porém em alguns casos, no 1º reator, o modelo prevê uma maior perda de temperatura, ou seja, ocorrem mais reações endotérmicas. O erro no 1º reator variou de 2,45 a 17,36°C, nos casos *D* e *C*, respectivamente.

Comparando os dados da Figura 6.13 com a Tabela 6.6, percebe-se que o modelo previu uma maior conversão de aromáticos, para os mesmos casos em que as temperaturas apresentam maiores diferenças, com resultados variando de 1,5 a 3,6, casos *F* e *C*, respectivamente. Ou seja, a conversão real está menor, assim como os deltas de temperatura, indicando uma menor atividade catalítica do leito e que o balanço de energia do modelo está bem representativo.

Figura 6.13 – Perfil de temperatura ao longo dos reatores para os 6 casos utilizados para validação.

Observando os dados reais de variação de temperatura nos reatores, mostrados na Tabela 6.7, percebe-se que para temperaturas de entrada similares, como nos casos A, D, E e F, os dados diferem entre si. Os deltas de temperatura do 1º reator nos casos A e D estão em torno de 90°C, enquanto que nos casos E e F estão em torno de 80°C.

Tabela 6.7 – Deltas de temperatura nos leitos (°C).

	A	B	C	D	E	F
WAIT	482	489	491	482	482	482
ΔT reator 1	94	100	84	91	83	84
ΔT reator 2	54	58	51	53	50	55
ΔT reator 3	30	33	29	29	27	32
ΔT reator 4	21	22	22	19	20	23
ΔT Total	199	213	186	192	180	194

Analisando o comportamento da unidade (Figura 6.14 e Figura 6.15), fica evidente que o problema é a desativação do catalisador ao longo do tempo, variável que não foi prevista no modelo por se tratar de uma reforma com regeneração contínua de catalisador. Porém, pelo fato dos dados terem sido coletados nos primeiros meses de operação, a unidade não estava operando continuamente o sistema de circulação e regeneração do catalisador. Desta forma, mesmo utilizando a soma dos deltas de temperatura dos reatores como variável de corte de atividade do catalisador, esta variável se mostrou muito mais sensível do que o esperado, pois há a distribuição de temperatura ao longo dos leitos.

Para eliminar esta variável, além do corte da soma dos deltas de temperaturas, deveria ser verificada a proporção deste delta entre os leitos e, também, comparar com a temperatura de entrada. Mesmo assim, apenas testando os pontos selecionados para verificar qual grau de desativação não altera significativamente o resultado.

Observa-se que no final dos períodos analisados nas Figuras 6.14 e 6.15 (45 dias), a diferença de temperatura de saída em relação ao início do período chega a 20°C.

Figura 6.14 – Temperaturas do 1º reator no período de coleta dos pontos A, B e C.

Figura 6.15 – Temperaturas do 1º reator no período de coleta dos pontos D, E e F.

7 CONCLUSÕES

Este trabalho teve como objetivo construir e validar um modelo matemático fenomenológico para uma unidade de reforma catalítica de nafta com regeneração contínua de catalisador.

Ao comparar as respostas do modelo proposto com os dados da planta, é possível afirmar que seu desempenho foi positivo na previsão dos rendimentos de hidrogênio e benzeno. As respostas para tolueno, xileno e gases leves também foram aceitáveis. Porém, o modelo não foi capaz de representar adequadamente as parafinas e os naftênicos. Como os dados reais apresentam períodos em que o catalisador está mais ou menos ativo, há uma variabilidade em relação à composição dos produtos. Nos casos de menor atividade, o modelo previu maior conversão de aromáticos que o real, assim como maior craqueamento de parafinas. Os valores de naftênicos, por serem muito pequenos em relação ao total, aproximadamente 1% em massa do total, apresentam muita discrepância nos valores, mesmo analisando separadamente os casos de menor e maior atividade.

A análise dos perfis de concentração e temperatura ao longo do leito de catalisador permite afirmar que o modelo representa de forma satisfatória a maioria das reações (ANCHEYTA, 2011). As reações de desidrogenação ocorrem principalmente nos primeiros reatores e as parafinas, por necessitarem de uma etapa de isomerização, demoram mais para serem convertidas a aromáticos.

O balanço de energia não representa de forma adequada todas as situações devido a problemas nos dados de planta. Apesar de ter sido realizada uma seleção dos pontos que apresentavam maior atividade baseada na soma dos diferenciais de temperatura dos reatores, observou-se pelos resultados que a distribuição de conversão ao longo dos leitos catalíticos, também é uma variável importante.

8 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

Os resultados apresentados mostram que as principais limitações do modelo estão associadas à quantidade e à qualidade dos dados de entrada. Uma próxima etapa no estudo seria coletar novos dados com a unidade operando de forma mais estável e selecionar os pontos conforme a atividade do catalisador. Com a quantidade de pontos do trabalho atual, ao se restringir muito as variáveis, restariam poucos pontos.

Não é usual considerar a desativação de catalisador ao longo do tempo para reformas contínuas, pois a regeneração deve ser feita constantemente, porém pode-se considerar no modelo a desativação do catalisador ao longo do leito. Desta forma, as temperaturas de saída de cada reator podem apresentar um erro menor, pois há a influencia do teor de coque no catalisador na constante cinética, conforme a eq. (8.01) utilizada por Hou et al. (2006).

$$k = k_o \cdot \exp\left(\frac{E_A}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right)\right) \cdot \left(\frac{P}{P_0}\right)^{\alpha_k} \phi \quad (8.01)$$

Onde:

Φ é uma taxa de desativação de catalisador, $0 < \Phi < 1$.

Stijepovic; Linke e Kijevcanin (2010) consideraram a deposição de coque no catalisador como se o coque fosse um componente com variação de composição na direção z, o que pode ser interessante para prever o teor de coque no catalisador, porém demandaria muitas análises de laboratório para a calibração.

Uma extensão do modelo para gasolina, com a inclusão de compostos mais pesados até a faixa de C₁₁, além da separação entre isoparafinas e normais-parafinas poderia agregar qualidade à abordagem para aplicação industrial em termos de predição da octanagem, para as unidades que trabalham com o modo de operação para produção de gasolina.

9 BIBLIOGRAFIA

AGUILAR, R. E.; ANCHEYTA, J. J. New Model Accurately Predicts Reformate Composition. **Oil Gas J.**, Jan. 31, p. 93-95, 1994.

ANATBAWI, J. A.; REDWAN, D. S.; AL-JARALLAH, A. M.; AITANI, A. M. Advances in the Chemistry of Catalytic Reforming of Naphtha. **Fuel Sci. and Technol. International**, 9 (1), 1-23, 1991.

ANCHEYTA, J. J.; VILLAFUERTE, M. E. Kinetic Modelling of Naphtha Catalytic Reforming Reactions. **Energy Fuels**, 14, p. 1032-1037, 2000.

ANCHEYTA, J. J.; VILLAFUERTE, M. E.; DÍAZ, G. L.; GONZÁLEZ, A. E. Modeling and Simulation of Four Catalytic Reactors in Series for Naphtha Reforming. **Energy Fuels**, 15, p. 887-89, 2001.

ANCHEYTA, J. J.; VILLAFUERTE, M. E.; SCHACHAT, P.; Aguilar, R. E.; GONZÁLEZ, E. Simulation of a Comercial Semiregenerative Reforming Plant Using Feedstocks with and without Benzene Precursors. **Chem. Eng. Technol.**, 25 (5), p. 541-546, 2002.

ANCHEYTA, J. **Modeling and Simulation of Catalytic Reactors for Petroleum Refining**. 1st Ed. New Jersey. Wiley, 2011. Digital Edition.

ARANI, H. M.; SHIRVANI, M.; SAFDARIAN, K.; DOROSTKAR, E. Lumping Procedure for a Kinetic Model of Catalytic Naphtha Reforming. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**. Vol 26, No 04, p. 723-732, 2009.

ASKARI, A.; KARIMI, H.; RAHIMI, M. R.; GHANBARI, M. Simulation and Modeling of Catalytic Reforming Processo. **Petroleum & Coal**. 54(1), p. 76-84, 2012.

BEHIN, J. KAVIANPOUR, H. R. A Comparative Study for the Simulation of Industrial Naphtha Reforming Reactors with Considering Pressure Drop on Catalyst. **Petroleum & Coal**. 51(3), p 208-215, 2009.

BOX, G. E. P.; HUNTER, W. G.; HUNTER, J. S.. "Statistics for Experimenters – An Introduction to Design, Data Analysis and Model Building". John Willey & Sons, 1978.

COPPENS, M.; FROMENT, G. F. Fractal Aspects in the Catalytic Reforming of Naphtha. **Chem. Eng. Sci.**, 51, p. 2283-2292, 1996.

DOROZHOV, A. P. – PhD Thesis, Moskva, 1971, citado em: SZCZYGIEL, J. On the Kinetics of Catalytic Reforming with the Use of Various Raw Materials. **Energy Fuels**, 13 (1), p. 29-39, 1999.

FAZELI, A.; FATEMI, S.; MAHDAVIAN, M.; GHAEI, A. Mathematical Modeling of an Industrial Naphtha Reformer with Three Adiabatic Reactors in Series. **Iran. J. Chem Eng.** Vol. 28, No 3, p. 97-102, 2009.

GYNGAZOVA, M. S.; KRAVTSOV, A. V.; IVANCHINA, E. D.; KOROLENKO, M. V.; CHEKANTSEV, N. V. Reactor modeling and simulation of moving-bed catalytic reforming process. **Chemical Engineering Journal**. 176-177, p. 134-143, 2011.

HONGJUN, Z.; MINGLIANG, S.; HUIXIN, W.; ZEJI, L.; HONGBO, J. Modeling and Simulation of Moving Bed Reactor for Catalytic Naphtha Reforming. **Petroleum Science and Technology**. 28, p. 667-676, 2010.

HOU, W.; HU, Y. Y.; SU, H. Y.; CHU, J. J. Simulation, Sensitivity Analysis and Optimization of a Continuous Catalytic Reforming Process. **Chinese J. Chem Eng.**, 15(1), p. 75-80, 2004.

HOU, W.; SU, H. Y.; HU, Y. Y.; CHU, J. J. Modeling, Simulation and Optimization of a Whole Industrial Catalytic Naphtha Reforming Process on Aspen Plus Platform. **Chinese J. Chem Eng.**, 14(5), p. 584-591, 2006.

HU, Y. Y.; SU, H. Y.; CHU, J. J. Modeling, Simulation and Optimization of Commercial Naphtha Catalytic Reforming Process. **Chem. Eng. Chinese Universities**, 17, p. 418-424, 2003.

HYDROCARBON PUBLISHING COMPANY. Worldwide Refinery Processing Review: Hydrocracking and Catalytic Reforming. Southeastern, Pennsylvania, p. 347 – 496, 2013.

IRANSHAHI, D.; BAHMANPOUR, A. M.; POURAZADI, E.; RAHIMPOUR, M. R. Mathematical Modeling of a Multi-Stage Naphtha Reforming Process Using Novel Thermally Coupled Recuperative Reactors to Enhance Aromatic Production. **International Journal of Hydrogen Energy**, 35, p. 10984-10993, 2010.

IRANSHAHI, D.; PAYMOONI, K.; GOOSHENESHIN, A.; RAHIMPOUR, M. R. Hydrogen and Octane Boosting Through a Novel Configuration Consists of Isothermal and Membrane Naphtha Reforming Reactors – A Comparative Study. **Petroleum & Coal**, 54(2), p. 157-173, 2012.

JENKINS, J. H.; STEPHENS, T. W. Kinetics of Cat Reforming. **Hyd. Proc.**, Nov., p. 163-167, 1980.

JOSHI, P. V.; KLEIN, M. T. Detailed Kinetic Models in the Context of Reactor Analysis: Linking Mechanistic and Process Chemistry. **Rev. Proc. Eng. Chem.**, 2 (3), p. 125-150, 1999.

KMAK, W. S.; STUCKEY, A. N. Powerforming Process Studies with Kinetic Simulation Model. **AIChE National Meeting**, New Orleans, USA, paper n° 56a, 1973.

KRANE, H. G.; GROH, A. B.; SHULMAN, B. D.; SINFEIT, J. H. Reactions in Catalytic Reforming of Naphthas. **Proceedings of the 5th World Petroleum Congress**, p. 39-51, 1959.

KUO J. C. W.; WEI J. A Lumping Analysis in Monomolecular Reaction Systems – Analysis of Approximately Lumpable System. **Ind. and Eng. Chem. Fund.**, 8 (1), 124, 1969.

LEE, J. W.; KO, K. Y.; JUNG, Y. K.; LEE, K. S. A modeling and simulation study on a naphtha reforming unit with a catalyst circulation and regeneration system. **Comput. Chem. Eng.**, 21, p. S1105 – S1110, 1997.

LI, J.; TAN, Y.; LIAO, L. Modeling and Optimization of a Semi-regenerative Catalytic Naphtha Reformer. **Proceedings of the 2005 IEEE Conference on Control Applications**. Toronto, Canada, 2005.

LIANG, K.; GUO, H.; Pan, S. A Study on Naphtha Catalytic Reforming Reactor Simulation and Analysis. **J. Zhejiang Univ. Sci.**, 6B (6), p. 590-596, 2005.

MEIDANSHAHI, V.; BAHMANPOUR, A. M.; IRANSHAHI, D.; RAHIMPOUR, M. R. Theoretical Investigation of Aromatics Production Enhancement in Thermal Coupling of Naphtha Reforming and Hydrodealkylation of Toluene. **Chem. Eng. Process**, 50(9), p. 893-903, 2011.

MOHADDECY, S. R. S.; ZAHEDI, S.; SADIGHI, S.; BONYAD, H. Reactor Modeling and Simulation of Catalytic Reforming Process. **Petroleum & Coal**, 48(3), p. 28-35, 2006.

NASCIMENTO, C. A. O.; GUARDANI, R.; ALVES, R. M. B.; MAEJIMA, W. S. Desenvolvimento de Simulador para Reforma de Gasolina. Universidade de São Paulo. **Relatório Interno Petrobras**. 2009.

PADMAVATHI, G.; CHAUDHURI, K. K. Modelling and Simulation of Commercial Catalytic Naphtha Reformers. **Can. J. Chem. Eng.**, 75, p. 930-937, 1997.

PIECK, C. L.; SAD, M. R.; PARERA, J. M. Chlorination of Pt-Re/Al₂O₃ During Naphtha Reforming. **J. Chem. Tech. Biotechnol**, 67, 61-66, 1996.

RAHIMPOUR, M. R.; IRANSHAHI, D.; POURAZADI, E.; BAHMANPOUR, A. M. A Comparative Study on a Novel Combination of Spherical and Membrane Tubular Reactors of the Catalytic Naphtha Reforming Process. **International Journal of Hydrogen Energy**, 36(1), p. 505-517, 2011.

RAMAGE, M. P.; GRAZIANI, K. R.; KRAMBECK, F. J. Development of Mobil's Kinetic Reforming Model. **Chem. Eng. Sci.**, 35, p. 41-48, 1980.

RAMAGE, M. P.; GRAZIANI, K. R.; SCHIPPER, P. H.; KRAMBECK, F. J.; CHOI, B. C. KINTPTR (Mobil's Kinetic Reforming Model): A Review of Mobil's Industrial Process Modelling Philosophy. **Adv. Chem. Eng.**, 13, p. 193-266, 1987.

REID, R. C.; PRAUSNITZ, J. M.; SHERWOOD, T. K. **The Properties of Gases and Liquids**. 3rd Ed. New York: Mc-Graw Hill, 1977. 688 p.

RODRÍGUEZ, M. A.; ANCHEYTA, J. Detailed Description of Kinetic and Reactor Modeling for Naphtha Catalytic Reforming. **Fuel**, 90, p. 3492-3508, 2011.

SMITH, R. B. Kinetic Analysis of Naphtha Reforming with Platinum Catalyst. **Chem. Eng. Prog.**, 55 (6), p. 76-80, 1959.

SOTELO-BOYÁS, R.; FROMENT G. F. Fundamental Kinetic Modeling of Catalytic Reforming. **Ind. Eng. Chem. Res.**, 48, p. 1107-1119. 2009.

STIJEPOVIC, M. Z.; VOJVODIC-OSTOJIC, A.; MILENKOVIC, I.; LINKE, P. Development of a kinetic model for catalytic reforming of naphtha and parameter estimation using industrial plant data . **Energy Fuels**, 23, p. 979 – 983, 2009.

STIJEPOVIC, M. Z.; LINKE, P.; KIJEVCANIN, M. Optimization Approach for Continuous Catalytic Regenerative Reformer Processes. **Energy Fuels**, 24, p. 1908-1916, 2010.

STIJEPOVIC, V.; LINKE, P.; ALNOURI, S.; KIJEVCANIN, M.; GRUJIC, A.; STIJEPOVIC, M. Toward Enhanced Hydrogen Production in a Catalytic Naphtha Reforming Process. **Internacional Journal of Hydrogen Energy**, 37, p. 11772-11784, 2012.

SZCZYGIEL, J. On the Kinetics of Catalytic Reforming with the Use of Various Raw Materials. **Energy Fuels**, 13 (1), p. 29-39, 1999.

TURPIN, L. E. Cut Benzene out of Reformate: Modeling Technique Demonstrates Effectiveness of Prefractionator to Reduce C6 in Gasoline Pool. **Hyd. Proc.**, Junho, p. 81-91, 1992.

WEI, W.; BENNETT, C. A.; TANAKA , R.; HOU , G.; KLEIN, M. T. Detailed kinetic models for catalytic reforming . **Fuel Process Tech.**, 89, p. 344 – 349, 2008.

ZHOROV, Y. M.; PANCHENKOV, G. M. – Kinet. Katal., 8, p. 658-662, 1967. citado em: SZCZYGIEL, J. On the Kinetics of Catalytic Reforming with the Use of Various Raw Materials. **Energy Fuels**, 13 (1), p. 29-39, 1999.

ZHOROV, Y. M.; SHAPIRO, I. J. – KHIM. Technol. Topl. Masel, 4, p. 1-3, 1973. citado em: SZCZYGIEL, J. On the Kinetics of Catalytic Reforming with the Use of Various Raw Materials. **Energy Fuels**, 13 (1), p. 29-39, 1999.

ZHOROV, Y. M.; KARTASHEV, Y. N.; PANCHENKOV, G. M.; TATARINTSEVA, G. M. Mathematical Model of Platforming under Stationary Conditions with Allowance for Isomerization Reactions. (Translation), **Khim. Technol. Topl. Masel**, 7, p. 9-12, 1980.