

## *Dissertação de Mestrado*

# **MODELAGEM E SIMULAÇÃO DA SOLUBILIZAÇÃO DA PARAFINA EM TUBOS CIRCULARES E EM REGIME LAMINAR**

**Erika Cristina Lourenço de Oliveira**

**Natal, julho de 2013**

**ERIKA CRISTINA LOURENÇO DE OLIVEIRA**

**MODELAGEM E SIMULAÇÃO DA SOLUBILIZAÇÃO DA PARAFINA  
EM TUBOS CIRCULARES E EM REGIME LAMINAR**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química - PPGEQ, da Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química sob orientação da Profa Dra. Camila Gambini Pereira e Co-orientador Prof. Dr. Eduardo Lins de Barros Neto.

**Natal / RN, julho de 2013**

Catálogo da Publicação na Fonte.  
UFRN / CT / DEQ  
Biblioteca Setorial “Professor Horácio Nicolás Sólino”.

Oliveira, Erika Cristina Lourenço de.

Modelagem e simulação da solubilização da parafina em tubos circulares e em regime laminar / Erika Cristina Lourenço de Oliveira. - Natal, 2013.

79 f.: il.

Orientador: Camila Gambini Pereira.

Co-Orientador: Eduardo Lins de Barros Neto.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro de Tecnologia. Departamento de Engenharia Química. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

1. Modelos matemáticos - Dissertação. 2. Parafinas - Solubilização - Dissertação. 3. Indústria petrolífera - Dissertação. 4. Equilíbrio sólido-líquido - Dissertação. I. Pereira, Camila Gambini. II. Barros Neto, Eduardo Lins de. III. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. IV. Título.

RN/UF

CDU 519.87:66.0(043.3)

**Erika Cristina Lourenço de Oliveira**

**Modelagem e Simulação da Solubilização da Parafina em Tubos Circulares e em Regime  
Laminar**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química - PPGEQ, da Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

**Aprovado (a) em** \_\_\_\_/\_\_\_\_/\_\_\_\_

---

Prof. Dr. Eduardo Lins de Barros Neto  
Co-orientador – UFRN

---

Prof. Dr. Humberto Neves Maia de Oliveira  
Membro Interno – UFRN

---

Prof. Dr. Edson Luiz Foletto  
Membro Externo – UFSM

**OLIVEIRA**, Erika Cristina Lourenço de - **Modelagem e simulação da solubilização da parafina em tubos circulares e em regime laminar**, Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Mestrado em Engenharia Química. Linha de Pesquisa: Petróleo, Gás e Energias Renováveis. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal – RN, Brasil, 2013.

**Orientador:** Profa. Dra. Camila Gambini Pereira

**Co-Orientador:** Prof. Dr. Eduardo Lins de Barros Neto

## RESUMO

---

O óleo produzido nos novos campos de petróleo está cada vez mais parafínico e viscoso, com isso, à medida que o óleo é escoado, parafinas são depositadas sobre as paredes internas do tubo, e ao longo do tempo, tendem a reduzir drasticamente a área transversal ao escoamento. Visando estudar o processo de solubilização da parafina em dutos, esse trabalho objetiva desenvolver modelos matemáticos que represente o processo, com base nos fenômenos envolvidos no mesmo tais como transferência de massa, transferência de energia e equilíbrio sólido-líquido, implementando-os em um ambiente de desenvolvimento VBA (*Visual Basic*) for Excel<sup>®</sup>.

O presente trabalho foi realizado em quatro etapas: i) modelagem dos fenômenos de transferência de calor e massa, ii) modelagem da rotina dos coeficientes de atividade através do modelo UNIFAC e modelagem do sistema de equilíbrio sólido-líquido; iii) modelagem matemática do processo de solubilização e cálculo da espessura da parafina ao longo do tempo; iv) implementação dos modelos em um ambiente de desenvolvimento VBA for Excel<sup>®</sup> e criação de um simulador com uma interface gráfica, para simular o processo de solubilização da parafina depositada em dutos e sua otimização. O simulador conseguiu produzir soluções bastante adequadas, mantendo continuidade das equações diferenciáveis do balanço de energia e de massa, com uma interpretação física viável, sem a presença de dissipação de oscilações nos perfis de temperatura e massa. Além disso, esse simulador visa permitir a simulação nas diversas condições de escoamento, bem como compreender a importância das variáveis (vazão, temperatura de entrada, temperatura externa, cadeia carbônica do solvente). Através dos resultados foram possíveis verificar os perfis de temperatura, fração molar e o de solubilização.

---

**Palavras-Chave:** Solubilização de parafinas, Equilíbrio sólido-líquido, Modelagem, Simulação.

## ABSTRACT

---

The oil produced in the new oil fields is increasingly viscous paraffin, therefore, as the oil is drained paraffins are deposited on the inner walls of the tube and over time they tend to dramatically reduce the cross-sectional area to the flow. To study the solubilization process of paraffin products, this work aims to develop mathematical models that represent the process, based on the phenomena involved in it such as mass transfer, energy transfer and solid-liquid equilibrium, implementing them in an environment development of VBA (Visual Basic) for Excel ®.

This study was conducted in four stages: i) modeling of the phenomena of heat and mass transfer, ii) modeling of routine activity coefficients by UNIFAC model and system modeling solid-liquid equilibrium iii) mathematical modeling solubilization and calculating the thickness of the paraffin over time, iv) implementation of the model in a development environment VBA for Excel® and building a simulator with a graphical user interface to simulate the process of solubilization of the paraffin deposit in pipelines and its optimization. The simulator was able to produce quite appropriate solutions, maintaining continuity of differentiable equations of energy balance and mass, with a physical interpretation feasible without the presence of dissipation fluctuations in temperature profiles and mass. Furthermore, this simulator is to allow the simulation in different flow conditions, as well as understand the importance of the variables (flow rate, inlet temperature, external temperature, the solvent carbon chain). With the results was possible to check the temperature profiles, the molar fraction and solubilization.

---

**Keywords:** Solubilization of the wax, Solid-Liquid equilibrium, Modeling, Simulation.

*Ao meu querido esposo e filha.*

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus, por todas as Bênçãos.

Agradeço ao meu esposo Sales Filho por todo apoio, incentivo e carinho, e a minha filhinha, Sofia.

Aos meus pais e meu irmão por todo incentivo, amor e apoio demandados ao longo de todo o trabalho, e em especial a minha mãe por me ajudar com a minha filhinha na reta final desse trabalho.

A minha orientadora Camila Gambini Pereira pela disponibilidade, apoio e sobre tudo por confiar no meu trabalho.

Ao meu co-orientador Professor Eduardo Lins de Barros Neto por toda ajuda, idéias, paciência e por acreditar em mim e no projeto.

À Mazinha pela paciência e por toda ajuda na parte burocrática do mestrado.

Ao PPGEQ e ao NUPEG pela estrutura física e pelos bons professores.

Ao PRH-14 – ANP pela disponibilização dos recursos financeiros.

E a todos, de uma maneira geral, que ajudaram na concretização deste trabalho.



## SUMÁRIO

1	Introdução .....	2
2	Revisão Bibliográfica .....	5
2.1	Aspectos teóricos sobre a parafina .....	5
2.2	Mecanismos de deposição da parafina .....	6
2.3	Modelos de deposição da parafina .....	7
2.3.1	Modelos termodinâmicos (equilíbrio Sólido-Líquido) .....	9
2.3.2	Modelo hidrodinâmico .....	12
2.3.3	Analogia correta entre correlações de transferência de massa e de calor em fluido laminar .....	14
2.4	Inibidores de deposição e métodos de remoção da parafina .....	16
2.5	Método das diferenças finitas .....	19
3	Metodologia .....	23
4	Resultados e discussões .....	25
4.1	Modelagem matemática .....	25
4.1.1	Modelos do balanço de calor e massa .....	26
4.1.1.1	Modelos teóricos para o fluxo de calor e massa .....	26
4.1.1.2	Modelos numéricos para o fluxo de calor e de massa .....	30
4.1.2	Equilíbrio sólido-líquido .....	31
4.1.3	Transferência de massa e solubilização do depósito de parafina presente na tubulação .....	32
4.1.4	Algoritmo de implementação computacional do processo de solubilização .....	33
4.2	Validação de rotinas e modelos .....	34
4.2.1	Coefficiente de atividade .....	35
4.2.2	Fração molar da parafina em equilíbrio .....	36
4.2.3	Temperatura de operação .....	38
4.2.4	Conclusões .....	41
4.3	Resultados simulados .....	42
4.3.1	Simulador .....	42
4.3.2	Simulações da solubilização da parafina em dutos .....	46
4.3.2.1	Varição do comprimento da tubulação .....	46
4.3.2.2	Varição do raio da tubulação .....	49
4.3.2.3	Varição do tipo de solvente empregado .....	52
4.3.2.4	Varição da temperatura de entrada (alimentação do solvente) .....	55

4.3.2.5	Variação da temperatura externa (variação da temperatura da parede externa da tubulação) .....	58
4.3.3	Análise do tempo de operação x tempo de processamento .....	62
4.3.4	Conclusões .....	63
5	Conclusões gerais .....	65
Anexo A	.....	73
Anexo B	.....	76
Anexo C	.....	79

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Ciclo termodinâmico .....	10
Figura 4.1 - Perfil de temperatura na tubulação .....	27
Figura 4.2 - Perfil de concentração na tubulação .....	29
Figura 4.3 - Algoritmo computacional do processo de solubilização .....	34
Figura 4.4 - Comparação da fração molar obtida pelos modelos propostos no trabalho com os dados experimentais obtidos por Barbosa Junior et al. (2007) para o sistema parafina/hexano. ....	37
Figura 4.5 - Comparação da fração molar obtida pelos modelos propostos no trabalho com os dados experimentais obtidos por Barbosa Junior et al. (2007) para o sistema parafina/heptano. ....	37
Figura 4.6 - Comparação da fração molar obtida pelos modelos propostos no trabalho com os dados experimentais obtidos por Barbosa Junior et al. (2007) para o sistema parafina/decano.....	37
Figura 4.7 Comparação da fração molar obtida pelos modelos propostos no trabalho com os dados experimentais obtidos por Barbosa Junior et al. (2007) para o sistema parafina/dodecano.....	38
Figura 4.8 - Tela "Dados de Entrada" do Simulador.....	43
Figura 4.9 - Tela "Dados de Equilíbrio" do Simulador.....	44
Figura 4.10 - Tela "Dados do calculo" do simulador.....	45
Figura 4.11 - Tela de escolha da criação do arquivo de saída.....	45
Figura 4.12 - Perfil da temperatura média ao longo de uma tubulação de 10 m de comprimento, em diferentes tempos (min).....	47
Figura 4.13 - Perfil da temperatura média ao longo de uma tubulação de 50 m de comprimento, em diferentes tempos (min).....	48
Figura 4.14 - Perfil da espessura da parafina ao longo de uma tubulação de 10 m de comprimento, em diferentes tempos (min).....	48
Figura 4.15 - Perfil da espessura da parafina ao longo de uma tubulação de 50 m de comprimento, em diferentes tempos (min).....	49
Figura 4.16 - Perfil da espessura da parafina ao longo de uma tubulação de 2 in SCH 40 e 10 m de comprimento, em diferentes tempos (min).....	50
Figura 4.17 - Perfil da espessura da parafina ao longo de uma tubulação de 4 in SCH 40 e 10 m de comprimento, em diferentes tempos (min).....	50
Figura 4.18 - Perfil da temperatura média ao longo de uma tubulação de 2 in SCH 40 e 10 de comprimento, em diferentes tempos (min).....	51
Figura 4.19 - Perfil da temperatura média ao longo de uma tubulação de 4 in SCH 40 e 10 de comprimento, em diferentes tempos (min).....	51
Figura 4.20 - Perfil da espessura da parafina ao longo de uma tubulação de 2 in SCH 40 e 10 m de comprimento, com o hexano como solvente em diferentes tempos (min). ....	53

Figura 4.21 - Perfil da espessura da parafina ao longo de uma tubulação de 2 in SCH 40 e 10 m de comprimento, com o querosene como solvente em diferentes tempos (min). .....	53
Figura 4.22 - Perfil da temperatura média ao longo de uma tubulação de 2 in SCH 40 e 10 de comprimento com o hexano como solvente, em diferentes tempos (min). .....	54
Figura 4.23 - Perfil da temperatura média ao longo de uma tubulação de 2 in SCH 40 e 10 de comprimento, com o querosene como solvente, em diferentes tempos (min). .....	54
Figura 4.24 - Perfil da espessura da parafina ao longo de uma tubulação de 2 in SCH 40 e 10 m de comprimento, com o querosene como solvente e temperatura de entrada de 428,15 K, em diferentes tempos (min). .....	55
Figura 4.25 - Perfil da espessura da parafina ao longo de uma tubulação de 2 in SCH 40 e 10 m de comprimento, com o querosene como solvente e temperatura de entrada de 318,15 K, em diferentes tempos (min). .....	56
Figura 4.26 - Perfil inicial da temperatura (tempo igual a 0 min) em uma tubulação de 2 in SCH 40 e 10 m de comprimento, com o querosene como solvente e temperatura de entrada de 428,15 K.....	56
Figura 4.27 - Perfil final da temperatura (tempo igual a 3000 min) em uma tubulação de 2 in SCH 40 e 10 m de comprimento, com o querosene como solvente e temperatura de entrada de 428,15 K.....	57
Figura 4.28 - Perfil inicial da temperatura (tempo igual a 0 min) em uma tubulação de 2 in SCH 40 e 10 m de comprimento, com o querosene como solvente e temperatura de entrada de 318,15 K.....	57
Figura 4.29 - Perfil final da temperatura (tempo igual a 3000 min) em uma tubulação de 2 in SCH 40 e 10 m de comprimento, com o querosene como solvente e temperatura de entrada de 318,15 K.....	58
Figura 4.30 - Perfil da Solubilização da parafina ao longo de uma tubulação de 2 in SCH 40 e 10 m de comprimento, com o hexano como solvente e temperatura externa de 298,15 K, em diferentes tempos (min). .....	59
Figura 4.31 - Perfil da Solubilização da parafina ao longo de uma tubulação de 2 in SCH 40 e 10 m de comprimento, com o hexano como solvente e temperatura externa de 310,15 K, em diferentes tempos (min). .....	60
Figura 4.32 - Perfil inicial da temperatura (tempo igual a 0 min) em uma tubulação de 2 in SCH 40 e 10 m de comprimento, com o hexano como solvente e temperatura externa de 298,15 K. ....	60
Figura 4.33 - Perfil final da temperatura (tempo igual a 400 min) em uma tubulação de 2 in SCH 40 e 10 m de comprimento, com o hexano como solvente e temperatura externa de 298,15 K. ....	61
Figura 4.34- Perfil inicial da temperatura (tempo igual a 0 min) em uma tubulação de 2 in SCH 40 e 10 m de comprimento, com o hexano como solvente e temperatura de externa de 310,15 K. ....	61
Figura 4.35 - Perfil Final da temperatura ( tempo igual a 400 min)em uma tubulação de 2 in SCH 40 e 10 m de comprimento, com o hexano como solvente e temperatura de externa de 310,15 K. ....	62

## LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1 - Comparação da rotina empregada do coeficiente de atividade do solvente e soluto com o simulador comercial nas temperatura de 318,15 K e 325,15 K, sistema parafina/hexano.....	35
Tabela 4.2 - Comparação da rotina empregada do coeficiente de atividade do solvente e soluto com o simulador comercial nas temperatura de 318,15 K e 325,15 K, sistema parafina/querosene. ....	36
Tabela 4.3 - Comparação da rotina empregada do coeficiente de atividade do solvente e soluto com o simulador comercial nas temperatura de 318,15 K e 325,15 K, sistema parafina/ diesel. ....	36
Tabela 4.4 - Definição das simulações.....	39
Tabela 4.5 - Comparação do modelo proposto com o simulador comercial nas condições impostas para o experimento 1, com o hexano como solvente. ....	39
Tabela 4.6 - Comparação do modelo proposto com o simulador comercial nas condições impostas para o experimento 2, com o hexano como solvente. ....	40
Tabela 4.7 - Comparação do modelo proposto com o simulador comercial nas condições impostas para o experimento 3, com o hexano como solvente. ....	40
Tabela 4.8 - Comparação do modelo proposto com o simulador comercial nas condições impostas para o experimento 4, com o hexano como solvente. ....	41
Tabela 4.9 - Propriedades físico-química dos solventes hexano e querosene utilizados nas simulações. ....	46
Tabela 4.10 - Parâmetros utilizados nas simulações. ....	47
Tabela 4.11 - Parâmetros utilizados nas simulações. ....	50
Tabela 4.12 - Parâmetros utilizados nas simulações. ....	52
Tabela 4.13 - Parâmetros utilizados nas simulações. ....	55
Tabela 4.14 - Parâmetros utilizados nas simulações. ....	59
Tabela 4.15 - Tempo de operação x tempo de processamento.....	62

## LISTA DE SÍMBOLOS

<u>Símbolos/Descrição</u>	<u>Unidade</u>
A- Área	$m^2$
C- Concentração	$kg/m^3$
Cp- Capacidade Calorífica	$J/kg.K$
D- Coeficiente de Difusividade	$m^2/s$
E- Constante	-
$f$ - Fugacidade	Pa
$G_{Zh}$ - Numero de Graetz para transferência de calor	-
h- Coeficiente de Transferência de calor convectivo	$W/m^2/K$
H- Entalpia	J
K- Constante de equilíbrio	-
k- Condutividade térmica	$W/m^2/K$
$k_M$ - Coeficiente de transferência de Massa convectivo	m/s
$k_r$ - Constante de velocidade	m/s
L- Comprimento	m
$M_w$ - Massa molar	g/mol
M- Massa solubilizada	kg
Nu- N° de Nusselt	-
P- Pressão	Pa
$\rho$ - Massa específica	$kg/m^3$
Pe- Constante	-
Pr- N° de Prandtl	-
$\bar{\rho}$ - Massa específica média da parafina	$kg/m^3$
R- Constante dos gases	8,314 J/mol.K
r- Coordenada radial	m
$r_i$ - Raio interno	m
Re- N° de Reynolds	-
Sh- N° de Sherwood	-
T- Temperatura	K
V- Volume molar	$m^3$
$v$ - Velocidade	m/s
$V_{max}$ - Velocidade máxima	m/s
x- Fração molar	-

### Símbolos Grego

<u>Símbolos/Descrição</u>	<u>Unidade</u>
$\alpha$ - Difusividade Térmica	$m^2/s$
$\beta$ - Parâmetro	[K/s].[kg/m <sup>3</sup> ]
$\gamma$ - Coeficiente de atividade	-
$\dot{\gamma}$ - Taxa de cisalhamento	Pa
$\Delta^2$ - Constante	-
$\varepsilon$ - Constante	-
$\mu$ - Viscosidade	cP
$\theta$ - Constante	-
$\emptyset$ - Coeficiente de fugacidade	-

### Subscritos

<u>Símbolos/Descrição</u>	<u>Unidade</u>
b- Bulk	-
Ext- Externo	-
i- Componente i	-
m- Mistura	-
P- Parede	-
Si- Troca térmica interna	-
Sol- Solvente	-
w- Parafina	-
0- Inicial	-

### Sobrescritos

<u>Símbolos/Descrição</u>	<u>Unidade</u>
<i>f</i> - Fusão	-
L- Líquido	-
SL- Interface Sólido/Líquido	-
S- Sólido	-

---

*Capítulo 1*  
**Introdução**

---



# 1 Introdução

A utilização do petróleo pelo homem é, reconhecidamente, uma realidade bastante antiga, ocorrendo desde os tempos bíblicos. Nos últimos séculos, com a descoberta de produtos oriundos da destilação e suas aplicações, aliado ao advento da indústria petroquímica, o petróleo passou a ser matéria prima imprescindível na indústria.

Nos dias atuais, mesmo com a descoberta de novas fontes de energia, inclusive as renováveis, o petróleo ainda é uma das fontes de energia mais importantes na manutenção da matriz energética mundial. No Brasil, apesar do declínio da produção nos campos *onshore*, a descoberta de novas reservas situadas em águas profundas e ultraprofundas, com lâminas de água entre 2000 e 3000 metros, chamada de produção *offshore*, citando o pré-sal, vem crescendo significativamente.

De modo geral, as novas jazidas estão produzindo petróleo cada vez mais parafínicos e com altos valores de viscosidade. Garantir um escoamento eficaz desse tipo de produção constitui um desafio a ser superado, visto que os custos de implantação e manutenção das linhas de transporte são bastante onerosos para a indústria do petróleo.

Neste contexto, a deposição de parafinas nas paredes internas das linhas de produção e transporte é um dos problemas mais críticos para a indústria do petróleo. Sob as condições de reservatório, a parafina contida no petróleo encontra-se em solução e, à medida que o óleo bruto começa a fluir para a superfície, tem-se uma modificação das condições termodinâmicas (pressão e temperatura) podendo acarretar na formação de cristais parafínicos. Isso ocorre devido à solubilidade da parafina na mistura oleosa ser uma função da temperatura.

De acordo com Carvalho (2002), quando a exploração ocorre em águas profundas, onde o gradiente de temperatura entre o óleo bruto e o meio externo (a água) é alto, o resfriamento no interior dos dutos é rápido, permitindo que parafinas com diferentes pontos de fusão cristalizem-se, formando uma estrutura porosa com cavidade preenchida por óleo e água.

Essas parafinas cristalizadas ao longo do tempo, tende a reduzir a área transversal de escoamento, podendo chegar ao bloqueio total da tubulação. Essa redução acarreta custos elevados, tais como o aumento dos gastos energéticos com o sistema de bombeio, redução ou perda da produção, danos em equipamentos e instalações, além do aumento significativo dos riscos operacionais, podendo gerar perdas materiais e de vidas humanas.

O processo de deposição foi bem estudado por décadas e por diversos pesquisadores, tais como Hunt (1962), Burger et al. (1981), Leiroz e Azevedo (2005), dentre outros. Ribeiro et al. (1997) e Gustavo e Sergio (2006) fizeram a predição da deposição em modelos simples baseando-se nas curvas de solubilização.

O controle do processo de deposição da parafina nas paredes das linhas de produção e transporte da indústria do petróleo se resume a métodos operacionais consolidados, como uso de aditivos químicos (que modificam a forma dos cristais), isolamento térmico, remoção mecânica e o uso de solventes químicos.

Sendo assim, contribuindo para o aprimoramento da técnica já utilizada em poços terrestres, como é o uso dos solventes químicos, este trabalho teve como objetivo desenvolver modelos matemáticos, implementados em um ambiente de desenvolvimento, VBA (*Visual Basic*) for Excel<sup>®</sup>, criando uma interface gráfica visando avaliar o processo da solubilização da parafina em diversos solventes parafínicos, tendo como resposta os perfis de temperatura, fração molar e de solubilização, obtendo assim a escolha do melhor solvente, quantidade a ser utilizada e o tempo necessário para realização do processo de remoção da parafina. Para alcançar esse objetivo, foi necessário:

- Realizar a modelagem da transferência de calor do sistema;
- Realizar a modelagem da transferência de massa;
- Modelar os coeficientes de atividade do sistema em equilíbrio, através do modelo UNIFAC (*Universal Quasichem, Functional Group Activity Coeffs*);
- Modelar o sistema de equilíbrio sólido-líquido;
- Modelar o processo de solubilização e do balanço de massa da parafina;
- Implementar os modelos em um ambiente de desenvolvimento VBA for Excel<sup>®</sup> criando uma interface gráfica, para simular o processo de solubilização da parafina depositada em dutos e sua otimização.

Para a realização das etapas citadas, o presente trabalho se divide em introdução seguida do capítulo envolvendo os aspectos teóricos necessários para realização do trabalho. O terceiro capítulo apresenta a metodologia utilizada, enquanto que o quarto mostra o desenvolvimento da modelagem. O quinto capítulo apresenta a validação das rotinas desenvolvidas e compara com outros programas já consolidados. Por fim, no sexto capítulo são apresentados os resultados das simulações seguido do último capítulo com as conclusões.

Com base nas informações obtidas na simulação, foi possível definir as melhores condições de escoamento e de operação no processo de solubilização, importantes na produção de petróleo parafínicos.

---

*Capítulo 2*

**Revisão Bibliográfica**

---

## 2 Revisão Bibliográfica

### 2.1 Aspectos teóricos sobre a parafina

Parafinas são, essencialmente, uma mistura de longas cadeias de hidrocarbonetos (alifáticos saturados) com carbonos que vão do C15 ao C75+ (Ahmed *apud* Morán, 2007). Elas são encontradas em grandes quantidades na natureza, além disso, podem ser obtidas como produto principal ou subproduto de alguns processos industriais (Morrison *apud* Souza, 2005).

Nas condições em que o petróleo é encontrado nos reservatórios, temperatura entre 343,15 K e 423,15 K e pressão entre 55 e 103 MPa, as parafinas de alto peso molecular são mantidas em solução (Leiroz, 2004). Conforme o petróleo é transportado (do poço para a superfície), começam a ocorrer perdas de calor desse fluido para o ambiente, visto que a temperatura desse óleo, em condição de reservatório, é bem superior à temperatura encontrada no ambiente externo (278,15 K em águas profundas e 298,15 K em terra). Com a diminuição da temperatura do óleo, compostos parafínicos, que até então estavam completamente solubilizados, comecem a cristalizar. Esse começo da cristalização é conhecido como ponto de névoa ou temperatura inicial de aparecimento de cristais (TIAC).

As parafinas podem ser divididas em dois grupos distintos: macrocristalinas e microcristalinas. O grupo das parafinas macrocristalinas é constituído de parafinas de cadeia normal com número de átomos de carbono entre 18 e 30. Essas parafinas possuem cristais bem definidos e visíveis a olho nu. Parafinas com número de átomos de carbono acima de 40 e também as parafinas de cadeia ramificada são classificadas no grupo denominado parafinas microcristalinas (Gomes, 2009).

As parafinas de cadeia ramificada, naftênicas e as lineares compõem a maior porção das parafinas microcristalinas. Esse tipo de parafinas são as responsáveis pela formação de lamas no fundo de tanque, visto se apresentarem na forma de placas, possuindo uma menor tendência a se aderirem em superfícies. As ceras macrocristalinas, ao contrário das microcristalinas, possuem uma maior tendência a se fixarem à superfície e são essas as grandes responsáveis pelos problemas encontrados nas etapas de produção e movimentação do petróleo.

A cristalização dessa parafina está intimamente associada ao equilíbrio termodinâmico entre as fases, sendo, portanto, função da constituição das diversas frações que

compõem o petróleo e das variações de pressão e temperatura. Na maioria dos casos, a quebra deste equilíbrio ocorre devido ao resfriamento e despressurização do petróleo (Oliveira e Carvalho, 1998).

De acordo com Gomes (2009), além do efeito termodinâmico, o fenômeno de cristalização da parafina pode ocorrer devido à ação de mais dois fatores: a) efeito da estrutura molecular, onde a linearidade da parafina e o seu alto peso molecular facilitam a sua agregação; b) efeito fluido-dinâmico quando analisado em função do tipo de regime do escoamento: sendo o regime turbulento por provocar no fluido uma difusão molecular e uma dispersão cisalhante, favorecendo o resfriamento do mesmo e conseqüentemente provocando a precipitação da parafina em solução; e o regime laminar por favorecer o ancoramento e aderência nas paredes, além de alinhar os cristais precipitados, favorecendo a deposição de parafinas.

## 2.2 Mecanismos de deposição da parafina

O fenômeno de cristalização de parafinas, segundo Souza (2005), pode ser dividido em três etapas, sendo a primeira a nucleação, onde começam a surgir os primeiros núcleos a partir dos quais irão crescer os cristais de parafina. A segunda etapa é a do crescimento, onde ocorre o transporte de massa da solução em direção aos núcleos que foram formados na etapa de nucleação, e a terceira e última etapa consiste no fenômeno da aglomeração, onde ocorre a junção de cristais em crescimento, dando origem a cristais de dimensões maiores.

A partir do núcleo, novas moléculas de parafinas são incorporadas ao cristal em locais denominados sítios de crescimento. Dependendo das condições sob as quais os cristais crescem, podem ocorrer diferentes formas de células unitárias cristalinas e esses cristais de parafina podem ter diferentes morfologias (Souza, 2005).

O crescimento desses cristais, seja diretamente na parede da tubulação ou pela aglomeração dos mesmos dispersos no meio, pode obstruir parcial ou totalmente a seção transversal da tubulação (Gomes, 2009). Outro problema encontrado decorrente da cristalização é o aumento abrupto da viscosidade, pois uma vez formados os cristais, ao atingir um determinado tamanho, eles começam a efetuar alguns movimentos ao longo da corrente de escoamento, desperdiçando parte da energia necessária para vencer o atrito entre as camadas do fluido (Souza, 2005).

Já os fenômenos físicos, que explicam o processo de deposição da parafina dissolvida ou precipitada do seio do fluido para a parede do tubo, foram bem estudados por

décadas e por diversos pesquisadores, tais como Hunt (1962), Burger et al. (1981), Leiroz e Azevedo (2005). No trabalho desenvolvido por Burger et al. (1981), estes autores observaram que os possíveis mecanismos que descrevem tais fenômenos são: difusão molecular, difusão browniana, dispersão por cisalhamento e deposição gravitacional. Eles também verificaram que a difusão molecular é o mecanismo dominante.

Azevedo e Teixeira (2003) fizeram uma revisão crítica quanto aos mecanismos de deposição da parafina, reconhecendo que, na maioria dos modelos estudados, o mecanismo por difusão molecular revelou-se dominante, enquanto que o mecanismo gravitacional não desempenhou qualquer papel significativo no processo de deposição da parafina. Eles também reafirmaram os resultados obtidos por Burger et al. (1981), que a dispersão por cisalhamento não desempenha papel significativo na deposição e acúmulo da parafina, desempenhando um maior papel no processo de remoção dessa, que pode ser maior ou menor dependendo da velocidade com que a parafina se acumula. Outros experimentos, realizados por Leiroz (2004), reafirmaram os resultados obtidos por Azevedo e Teixeira (2003) e Burger et al. (1981).

Nesse contexto, foi possível verificar que a difusão molecular é tida como um parâmetro chave quando se quer predizer problemas de deposição de parafinas. Esse processo fundamenta-se em aspectos relacionados com o soluto e o solvente, temperatura, pressão, potencial químico, dentre outros. É um fenômeno de transporte de matéria em que o soluto é transportado de uma região para outra devido ao movimento das moléculas de um fluido. Isso ocorre devido ao diferencial de concentração de parafina existente nesse meio.

### **2.3 Modelos de deposição da parafina**

Em uma tubulação em que a parede é resfriada abaixo da TIAC, um gradiente de temperatura, no sentido radial do tubo é estabelecido e, por consequência, começa a ocorrer a cristalização da parafina, fazendo com que nessa região passe a existir um equilíbrio de fases (líquido-sólido). A solubilidade da parafina no solvente ou no óleo é uma função da temperatura e à medida que esse gradiente é alterado a quantidade de parafina solubilizada é modificada.

Alguns autores, tais como o Ribeiro et al. (1997), Leiroz e Azevedo (2005) e Gustavo e Sergio (2006) utilizaram um modelo simples para predizer o processo de deposição da parafina. Nesse modelo, é adotado um escoamento parabólico, unidimensional e em regime permanente, estando presente apenas o mecanismo de difusão molecular. No método

empregado por Brown et al. (1993), também foi considerado apenas o mecanismo de difusão molecular como o responsável pelo processo de deposição.

Em suas modelagens matemáticas, Romero (2005) também empregou apenas o modelo de difusão molecular em suas duas formulações. Na primeira ele considerou apenas o problema uni-dimensional, sendo a taxa de deposição determinada indiretamente pelo fluxo de calor, e na segunda utilizou o problema com duas dimensões, onde foi empregada uma malha deformável móvel, sendo empregado um campo de velocidade parabólica e a taxa de deposição foi obtida diretamente pelo gradiente de concentração. Romero (2005) comparou seus modelos com os dados experimentais obtidos por Leiroz (2004), e foi possível observar uma boa concordância em regime permanente, embora não tenha ocorrido o mesmo no regime transiente.

Ramirez-Jaramillo et al. (2004) propuseram um modelo matemático em coordenadas radiais, considerando os mecanismos de difusão molecular e remoção por cisalhamento. No estudo são incorporados equilíbrio de fases e propriedades reológicas. Os resultados obtidos foram comparados com outros trabalhos numéricos e experimentais, nos quais mostraram boa concordância. Nesse modelo foi observado que no regime laminar, o mecanismo dominante é o de difusão molecular, sendo a remoção por cisalhamento desprezível, entretanto em altos valores de Reynolds, a remoção por cisalhamento passou a ter uma contribuição significativa.

Weingarten e Euchner (1986) propuseram uma equação baseada na primeira lei de Fick, Equação 2.1, para representar essa taxa de matéria depositada. Nessa primeira equação levou-se em consideração apenas, a difusão molecular.

$$\left(\frac{dW}{dt}\right) = \rho AD \cdot \left(\frac{dC}{dT}\right) \cdot \left(\frac{dT}{dr}\right) \quad (2.1)$$

Onde  $dW/dt$  é a taxa de transporte de cristais de parafina para a superfície da tubulação,  $\rho$  é a massa específica média dos cristais de parafina,  $A$  é a área exposta para a ocorrência da deposição,  $D$  é o coeficiente de difusão,  $dC/dT$  é o coeficiente de solubilidade da parafina e  $dT/dr$  é o gradiente de temperatura radial na linha de escoamento.

Weingarten e Euchner (1986) também propuseram um outro modelo empírico, Equação 2.2, onde é apresentada a contribuição do transporte da matéria devido ao processo de cisalhamento na deposição da parafina.

$$\left(\frac{dW}{dt}\right) = \dot{k} \dot{\gamma} A_s C_w \quad (2.2)$$

Onde  $\dot{k}$  é uma constante experimental (taxa de deposição),  $C_w$  é a concentração da parafina na superfície metálica,  $A_s$  é a área exposta para a ocorrência da deposição e  $\dot{\gamma}$  é a taxa de cisalhamento.

Dessa forma, a equação final expressa por Weingarten e Eucherer (1986), que representa a taxa de deposição da parafina, é uma função das duas equações apresentadas, Equação 2.1 e Equação 2.2, ficando:

$$\left(\frac{dW}{dt}\right) = \dot{\rho}AD \cdot \left(\frac{dC}{dT}\right) \cdot \left(\frac{dT}{dr}\right) + k\dot{\gamma}AC_w \quad (2.3)$$

Diversos estudiosos, tais como Coutinho (1999) e Wuhua e Zongchang (2006) observaram que, além dos efeitos físicos que explicam o processo de deposição da parafina, os efeitos termodinâmicos e os hidrodinâmicos são complementos importantes no processo da deposição.

### 2.3.1 Modelos termodinâmicos (equilíbrio Sólido-Líquido)

De acordo com Coutinho (1999), diversos modelos termodinâmicos, que predizem a deposição da parafina, podem ser encontrados e esses são utilizados para a obtenção das constantes de equilíbrio líquido-sólido dos componentes presentes no óleo.

Esses modelos se diferenciam pela avaliação da não-idealidade das fases presentes na mistura. Contudo, a solubilização de um componente sólido em uma fase líquida só é possível devido ao equilíbrio que ocorre entre a fase líquida e a fase sólida, assumindo que no equilíbrio a fugacidade de cada componente é igual à fugacidade do mesmo componente na outra fase, Equação 2.4. Conforme Pan e Radosz (1999), a fugacidade em ambas as fases, sólida e líquida desse componente podem ser calculadas pelas Equações 2.5 e 2.6, onde usualmente a fase sólida é admita como sendo sólido puro.

$$f_i^l = f_i^s \quad (2.4)$$

$$f_i^l = \Phi_i^l x_i^l P \quad (2.5)$$

$$f_i^s = f_{i,puro}^s \quad (2.6)$$

Fazendo a devida substituição das equações 2.5 e 2.6 na Equação 2.4, teremos:

$$\Phi_i^l x_i^l P = f_{i,puro}^s \quad (2.7)$$

Sabendo que  $f_{i,puro}^l = \Phi_{i,puro}^l P$ , a Equação 2.7 pode ser reescrita da seguinte forma:

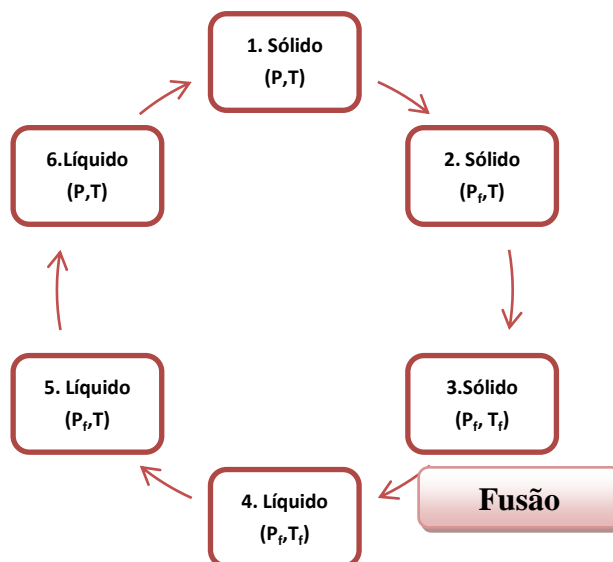
$$\ln\left(\frac{\Phi_i^l x_i^l}{\Phi_{i,puro}^l}\right) = \ln\left(\frac{f_{i,puro}^s}{f_{i,puro}^l}\right) \quad (2.8)$$

onde,  $\Phi_i^l$  é o coeficiente de fugacidade do componente  $i$  na fase líquida,  $x_i^l$  é a fração do componente  $i$  na fase líquida,  $f_i^l$  é a fugacidade do componente  $i$  no líquido e  $f_i^s$  é a fugacidade do componente  $i$  no sólido.



De acordo com Pan e Radosz (1999), a razão da fugacidade de um componente puro,  $\frac{f_{i,puro}^S}{f_{i,puro}^L}$ , é encontrada a partir da análise do ciclo termodinâmico, Figura 2.1, ciclo da mudança de fase considerando os efeitos da temperatura e pressão.

Figura 2.1 - Ciclo termodinâmico



Fonte: Adaptado de Araújo (2008)

A energia molar de Gibbs para a mudança do estado 1 para o estado 6 está relacionada às fugacidades do componente *i* nas fases sólida e líquida puras, conforme a equação 2.9.

$$\Delta G_{1 \rightarrow 6} = RT \ln \left( \frac{f_{i,puro}^L}{f_{i,puro}^S} \right) \quad (2.9)$$

A variação da energia de Gibbs encontra-se também relacionada as correspondentes entalpias e entropias de transição, conforme Equação 2.10

$$\Delta G_{1 \rightarrow 6} = \Delta H_{1 \rightarrow 6} - T \Delta S_{1 \rightarrow 6} \quad (2.10)$$

Onde a entalpia de transição do estado 1 para o estado 6, pode ser escrita conforme Equação 2.11.

$$\Delta H_{1 \rightarrow 6} = \Delta H_{1 \rightarrow 2} + \Delta H_{2 \rightarrow 3} + \Delta H_{3 \rightarrow 4} + \Delta H_{4 \rightarrow 5} + \Delta H_{5 \rightarrow 6} \quad (2.11)$$

$$\left( \frac{\partial H}{\partial P} \right)_T = v - T \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_T \text{ e } \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_P = C_p \quad (2.12)$$

Usando a relação de Maxwell e a Equação 2.12, a Equação 2.11 pode ser reescrita em termos da capacidade calorífica  $C_p$ , e a entalpia de fusão,  $\Delta H_f$ , como a Equação 2.13.

$$\Delta H_{1 \rightarrow 6} = \int_{P}^{P^{sat}} \left[ v - T \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_P \right]^S dP + \int_T^{T^f} C_p^S dT + \Delta H_f + \int_{T^f}^T C_p^L dT + \int_{P^{sat}}^P \left[ v - T \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_P \right]^L dP \quad (2.13)$$

A entropia de transição do estado 1 para o estado 6, pode ser escrita conforme Equação 2.14.

$$\Delta S_{1 \rightarrow 6} = \Delta S_{1 \rightarrow 2} + \Delta S_{2 \rightarrow 3} + \Delta S_{3 \rightarrow 4} + \Delta S_{4 \rightarrow 5} + \Delta S_{5 \rightarrow 6} \quad (2.14)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \text{ e } \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \frac{C_P}{T} \quad (2.15)$$

Usando as relações de Maxwell e a Equação 2.15, a Equação 2.14 pode ser reescrita conforme a Equação 2.16

$$\Delta S_{1 \rightarrow 6} = \int_P^{P^{sat}} \left[-\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\right]^S dP + \int_T^{T_f} \frac{C_P^S}{T} dT + \frac{\Delta H_f}{T_f} + \int_{T_f}^T \frac{C_P^L}{T} dT + \int_{P^{sat}}^P \left[-\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\right]^L dP \quad (2.16)$$

Substituindo as equações 2.13 e 2.16 na Equação 2.10, obtém a Equação 2.17.

$$\Delta G_{1 \rightarrow 6} = \Delta H_{1 \rightarrow 6} = \Delta v(P - P^{sat}) + \Delta C_p(T - T_f) - T \Delta C_p \ln \frac{T}{T_f} + \Delta H_f \left(1 - \frac{T}{T_f}\right) \quad (2.17)$$

Substituindo a Equação 2.17 na Equação 2.9 e rearrumando a equação, obtém-se a Equação 2.18.

$$\ln \left(\frac{f_{i,puro}^l}{f_{i,puro}^s}\right) = \frac{\Delta H_{f,i}}{RT_{f,i}} \left(\frac{T_{f,i}}{T} - 1\right) + \frac{\Delta C_{p,i}}{R} \left(1 - \frac{T_{f,i}}{T}\right) - \frac{\Delta C_{p,i}}{R} \ln \frac{T}{T_{f,i}} + \frac{\Delta v}{RT} (P - P_i^f) \quad (2.18)$$

onde,  $\Delta H_{f,i}$  é a entalpia de fusão,  $\Delta C_{p,i}$  é a capacidade calorífica do componente i, R é a constante dos gases,  $T_f$  é a temperatura de fusão, T é a temperatura de operação,  $\Delta v$  é a variação do volume molar, P é a pressão de operação e  $P^f$  é a pressão de saturação.

Sabendo que a fugacidade da fase sólida e da fase líquida podem ser representadas através das equações 2.19 e 2.20, respectivamente, temos:

$$f_i^S(P, T, s_i) = s_i \gamma^S(P, T, s_i) f_{i,puro}^S(P, T) \quad (2.19)$$

$$f_i^L(P, T, x_i) = x_i \gamma^L(P, T, x_i) f_{i,puro}^L(P, T) \quad (2.20)$$

A constante de equilíbrio pode ser expressa da seguinte forma:

$$K_i^{sl} = \frac{s_i}{x_i} = \frac{\gamma^L(P, T, x_i) f_{i,puro}^L(P, T)}{\gamma^S(P, T, s_i) f_{i,puro}^S(P, T)} \quad (2.21)$$

Substituindo as Equações 2.19 e 2.20 na Equação 2.21, obtemos a Equação 2.22:

$$K_i^{sl} = \frac{f_{i,puro}^L(P, T)}{f_{i,puro}^S(P, T)} = \frac{s_i \gamma^S(P, T, s_i)}{x_i \gamma^L(P, T, x_i)} \exp[A + B - C + D] \quad (2.22)$$

onde,  $A = \frac{\Delta H_{f,i}}{RT_{f,i}} \left(\frac{T_{f,i}}{T} - 1\right)$ ;  $B = \frac{\Delta C_{p,i}}{R} \left(1 - \frac{T_{f,i}}{T}\right)$ ;  $C = \frac{\Delta C_{p,i}}{R} \ln \frac{T}{T_{f,i}}$ ;  $D = \frac{\Delta v}{RT} (P - P_i^f)$

Na Equação 2.22, o último termo que é uma função da variação do volume em função da pressão, pode ser desprezado, logo a constante de equilíbrio pode ser resumida à Equação 2.23:

$$K_i^{sl} = \frac{f_{i,puro}^L(P, T)}{f_{i,puro}^S(P, T)} = \frac{s_i}{x_i} = \frac{\gamma^L(P, T, x_i)}{\gamma^S(P, T, s_i)} \exp \left[ \frac{\Delta H_{f,i}}{RT_{f,i}} \left(\frac{T_{f,i}}{T} - 1\right) + \frac{\Delta C_{p,i}}{R} \left(1 - \frac{T_{f,i}}{T} - \ln \frac{T}{T_{f,i}}\right) \right] \quad (2.23)$$

Nos modelos de solução ideal, a razão entre os coeficientes de atividade é igual a 1, como é admitido que a fase sólida é pura, constituída apenas pela parafina, o  $S_i$  (fração de parafina na fase sólida) na Equação 2.24 pode ser substituído por 1, ficando:

$$K_i^{sl} = \frac{f_{i\text{ puro}}^l(P,T)}{f_{i\text{ puro}}^s(P,T)} = \frac{1}{x_i} = \exp \left[ \frac{\Delta H_{f,i}}{RT_{f,i}} \left( \frac{T_{f,i}}{T} - 1 \right) + \frac{\Delta C_{p,i}}{R} \left( 1 - \frac{T_{f,i}}{T} + \ln \frac{T_{f,i}}{T} \right) \right] \quad (2.24)$$

Onde  $K_i^{SL}$  é a constante de equilíbrio do componente  $i$  entre as fases sólida e líquida,  $f_i$  é a fugacidade do componente  $i$ ,  $T$  é a temperatura,  $R$  é a constante dos gases ideais,  $\Delta H_i^f$  é a entalpia de fusão do componente  $i$ ,  $T_i^f$  é a temperatura de fusão do componente  $i$  e  $\Delta C_{p,i}$  é a capacidade calorífica do componente  $i$ .

Won (1985) utilizou a Teoria da Solução Ideal para descrever, em uma primeira aproximação, o equilíbrio líquido-sólido. Neste modelo é assumido que ambas as fases, tanto a líquida quanto a sólida, são ideais, e conseqüentemente, seus coeficientes de atividades se igualam a um, obtendo assim a Equação 2.25.

$$K_i^{SL} = \frac{x_i^S}{x_i^L} = \exp \left[ \frac{\Delta H^f}{RT} \left( 1 - \frac{T}{T^f} \right) + \frac{\Delta H^T}{RT} \left( 1 - \frac{T}{T^f} \right) \right] \quad (2.25)$$

Wuhua e Zongchang (2006) desenvolveram uma versão mais recente (Equação 2.26) do modelo termodinâmico, com base na igualdade das fugacidades dos compostos em equilíbrio, onde estimaram que a precipitação de sólidos é uma função da temperatura e da composição.

$$\frac{x_i^S}{x_i^L} = \frac{\gamma_i^L f_i^L}{\gamma_i^S f_i^S} \exp \left[ \int_0^P \frac{V_i^L - V_i^S}{RT} dP \right] \quad (2.26)$$

Onde  $x_i$  é a fração molar do componente  $i$ ,  $\gamma_i$  é o coeficiente de atividade do componente  $i$ ,  $V$  é o volume molar do componente  $i$ ,  $P$  é a pressão, os sobrescritos  $S$  e  $L$  indicam a fase sólida e líquida, respectivamente.

### 2.3.2 Modelo hidrodinâmico

Diversos modelos matemáticos têm sido desenvolvidos para descrever o processo de deposição e todos eles são baseados na premissa de que a parafina presente no óleo irá se depositar de forma constante (Brown et al., 1993; Bern et al., 1980; Burger et al., 1981; Majeed et al., 1990; Svendsen, 1993; Ribeiro et al., 1997). Nesse contexto, Singh et al. (1999)

afirmaram que a mistura arrefecida da parafina e do óleo, bem como o depósito formado, depende fortemente da taxa de resfriamento.

Ramirez-Jaramillo et al. (2004) desenvolveram um modelo hidrodinâmico multi-componente para simular a deposição da parafina nos dutos. A proposta considera a deposição como uma função que depende da composição do óleo, da temperatura do óleo no tubo, da temperatura externa ao redor do tubo, das condições de fluxo e do tamanho da linha. Nesse modelo os autores consideraram apenas os efeitos da deposição devido a difusão molecular e a remoção por forças de cisalhamento. De acordo com suas análises, eles observaram que essa última seria especialmente significativa com o fluido escoando em regime com altos números de Reynolds (regime turbulento), mas, mesmo assim, o mecanismo dominante continuaria sendo a difusão molecular.

Com o fluxo de massa calculado para todos os componentes do sistema e somados para darem o fluxo total, Ramirez-Jaramillo et al. (2004) fizeram uso do balanço de massa, momento e de energia, Equações 2.27, 2.28 e 2.29, respectivamente, e assumiram a incompressibilidade e estado estacionário para todo o processo.

$$\frac{\partial p_m}{\partial t} + \nabla \cdot p_m \underline{v} = 0 \quad (2.27)$$

$$p_m \left( \frac{\partial \underline{v}}{\partial t} + \underline{v} \cdot \nabla \underline{v} \right) = -\nabla P + \nabla \cdot \underline{\tau} + p_m \underline{g} \quad (2.28)$$

$$p_m C_p \left( \frac{\partial T}{\partial t} + \underline{v} \cdot \nabla T \right) = k \nabla^2 T \quad (2.29)$$

Onde P,  $\underline{\tau}$  e g são respectivamente pressão, tensão e constante gravitacional;  $C_p$  e k são a capacidade calorífica a pressão constante e a condutividade térmica, respectivamente (eles foram considerados constantes ao longo de todo o processo) e  $\underline{v}$  é a velocidade macroscópica de mistura.

Singh et al. (2000) foram capazes de desenvolver um modelo matemático através de sistemas de equações diferenciais acopladas à equações algébricas de transferência de massa e calor. Esse modelo foi capaz de descrever o processo de deposição da parafina obtido de forma experimental.

Singh et al. (2000) também observaram em seu experimento que para valores de Reynolds baixo, regime laminar, a remoção por taxa de cisalhamento pode ser desprezada. A suposição de estado estacionário, onde a transferência de calor é quase instantânea e a transferência de calor axial desprezível, é uma suposição também bastante razoável, simplificando, assim, a matemática.

### 2.3.3 Analogia correta entre correlações de transferência de massa e de calor em fluido laminar

Muitos modelos de deposição de parafina assumem que a transferência de calor e de massa pode ser relacionadas pela regra da cadeia, o que pressupõe que o sistema está em equilíbrio termodinâmico ao qual pode não ser verdade, ou simplesmente fazer uso das analogias de transferência de massa e calor, tais como a analogia de Chilton–Colburn, que são válidas apenas quando os campos de temperatura e concentração são independentes.

Conforme Venkatesan e Fogler (2004), o perfil de concentração da parafina é fortemente influenciado pelo perfil de temperatura. Isso é possível, porque as transferências de calor e de massa ocorrem simultaneamente na camada limite. Quando a temperatura fica com valores abaixo da TIAC, começa a ocorrer precipitação de moléculas de parafina na camada limite térmica. Para o desenvolvimento de modelos mais rigorosos e precisos, foi necessário explorar uma relação mais precisa entre o calor e a transferência de massa, logo, Lee (2008) investigou a produção combinada do fenômeno de transferência de calor e de massa em condições de fluxo laminar e turbulenta, usando o método de diferenças finitas. Ele desenvolveu um modelo baseado no de Singh et al. (2000), que poderia ser aplicado para qualquer cinética de precipitação. Lee mostrou que o método de solubilidade, proposto por Venkatesan e Fogler (2004), pode prever em cada ponto a deposição por considerar que a mesma ocorre no limite do equilíbrio termodinâmico entre a temperatura e a concentração.

Lee (2008), em vez de usar os casos limites da transferência de calor e de massa do método de analogia de Chilton–Colburn e o método de solubilidade (Venkatesan e Fogler, 2004), utilizou uma nova abordagem computacional calculando assim o número de Sherwood através da Equação 2.30 .

$$Sh = \frac{(-2r_i) \frac{\partial C}{\partial r} \Big|_{r=r_i}}{C_b - C_w} = \frac{(2r_i)k_M}{D_{we}} \quad (2.30)$$

onde,  $r_i$  é o raio interno,  $C_b$  é concentração de parafina no centro da massa (bulk),  $C_w$  é concentração de parafina na interface,  $D_w$  difusividade da parafina no líquido e  $k_M$  é o coeficiente de transferência de massa convectivo.

Singh et al. (2000) utilizaram as correlações de Hausen (1943) *apud* Singh et al. (2000) e de Seider e Tate (1936) *apud* Singh et al. (2000), para predizer o número de Nusselt em regime laminar, onde o primeiro é válido para tubos compridos e o segundo para tubos pequenos. As duas correlações são apresentadas através das Equações 2.31 e 2.32, respectivamente.

$$Nu_h = 3,66 + 1,7813 \times 10^{-3} \cdot \left( \frac{Gz_h^{5/3}}{(1 + 0,04 \cdot Gz_h^{2/3})^2} \right) \quad Gz_h < 100 \quad (2.31)$$

$$Nu = 1,24 \cdot Gz_h^{1/3} \quad Gz_h > 100 \quad (2.32)$$

com,  $Gz_h = (Re \cdot Pr \cdot 2r_i)/L$

onde L é o comprimento em metros, R e o raio em metros.

Singh et al. (2000) fizeram uso da Equação 2.33 para a obtenção do coeficiente de transferência de calor.

$$h_h = \frac{Nu_h \cdot k_{sol}}{2r_i} \quad (2.33)$$

onde,  $Nu_h$  é o número de Nusselt,  $K_{sol}$  é a condutividade do solvente e  $r_i$  e o raio interno do tubo.

Os gradientes de temperatura e de concentração na interface fluido/depósito podem ser obtidos através da resolução das Equações 2.34 e 2.35, respectivamente.

**(Transferência de Massa)**

$$V_z \frac{\partial C}{\partial z} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[ r D_w \frac{\partial C}{\partial r} \right] - k_r (C - C_w) \quad (2.34)$$

**(Transferência de Calor)**

$$V_z \frac{\partial T}{\partial z} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[ r \alpha_T \frac{\partial T}{\partial r} \right] - \beta (C - C_w) \quad (2.35)$$

Com  $V_z = 2V \left[ 1 - (r/r_i)^2 \right]$ ,  $\alpha_T = \frac{k}{\rho C_p}$  e  $\beta = \frac{k_r \Delta H_f}{\rho C_p}$ .

Onde,  $V_z$  é a velocidade axial com perfil parabólico para fluxo laminar,  $V$  é a velocidade máxima do fluido,  $r$  é o raio na posição  $z$ ,  $r_i$  é o raio interno,  $k$  é a condutividade térmica,  $\rho$  massa específica,  $C_p$  é a capacidade calorífica,  $k_r$  é a constante de velocidade,  $\alpha_T$  é a difusividade térmica e  $\beta$  é um parâmetro.

Conforme Lee (2008), o termo  $\beta(C - C_w)$  pode ser desprezado visto que a contribuição de massa precipitada em função desse termo é insignificante, sendo menos que 0,1%.

Fazendo uso de uma forma diferenciada da equação de transferência de massa e de calor juntamente com as condições de contorno apropriadas, Lee (2008) escreveu as equações na forma matricial (método de diferenças finitas), obtendo o perfil radial de concentração e temperatura através da inversa dessa matriz. De posse desses perfis, Lee (2008) obteve o perfil completo de concentração e temperatura da entrada até a saída do tubo, no que diz respeito às posições radial e axial.

Através de seus estudos para a obtenção do número de Sherwood, variando a constante de velocidade  $k_r$  de precipitação para fluxo laminar, Lee (2008) verificou que para os casos onde não ocorre precipitação na camada limite,  $k_r = 0$ , e o termo  $k_r(C - C_w)$  da Equação 2.15, também é zero, implicando em uma curva de supersaturação, nesse caso a taxa de transferência de massa convectiva calculada para o fluido laminar pelo método das diferenças finitas concorda bem com a correlação de Seider-Tate. No momento em que  $k_r$  começa a aumentar, a taxa de precipitação também começa a aumentar, e isso se deve ao fato de que, em vez das moléculas estarem precipitando para a interface depósito/fluido, elas estão saindo como partículas sólidas do depósito formado.

A difusividade de parafinas em solventes parafínicos pode ser obtida através da correlação proposta por Hayduk and Minhas (Poling et al., 2001), onde essa correlação prediz o coeficiente de difusão (m/s), com um erro de 3,4%.

$$D_w = 1,33 \cdot 10^{-11} \cdot \frac{T^{1.47} \mu^{\dot{\gamma}}}{V_A^{0.71}} \quad (2.36)$$

sendo  $\left(V_A = \frac{MW}{\rho}\right)$  e  $\left(\dot{\gamma} = \frac{10,2}{V_A} - 0,791\right)$

onde, T é a temperatura,  $\mu$  é a viscosidade do solvente,  $V_A$  é o volume molar da parafina, MW é o massa molecular,  $\rho$  é a densidade do solvente e  $\dot{\gamma}$  é uma função do  $V_A$ .

## 2.4 Inibidores de deposição e métodos de remoção da parafina

A maneira mais eficaz de lidar com o problema de deposição de parafina é evitando que ela ocorra. Para tanto, é preciso ter um total controle sobre todas as variáveis envolvidas no processo de precipitação. Porém, devido à complexidade em controlá-las, tal solução não é viável. Diante disso, diversos pesquisadores têm investigado diferentes métodos e processos capazes de inibir a deposição dessas parafinas.

Conforme Gomes (2009), os métodos de remoção e controle podem ser classificados como: a) preditivo, que nada mais é do que avaliações que visam prever possíveis pontos de precipitações em tubulações através de modelagens e simulações numéricas, b) preventivo, que é a utilização de técnicas que empregam inibidores químicos e isolamento térmico para a inibição de precipitados, e c) corretivo, por exemplo, técnicas de tratamento mecânico (“PIG”), que visa remover a parafina já precipitada. Outros métodos corretivos vêm sendo pesquisado nos últimos anos além do PIG, tais como o aquecimento indutivo e o tratamento biológico (Rana et al. 2010 e Sarmiento et al. 2004), porém ainda não são métodos que possam ser aplicados em grande escala em campo.

Em fase da concepção da malha de escoamento, os métodos preditivos são bastante utilizados, visto que é nessa fase onde são observados possíveis pontos de cristalização e estudado qual o melhor método preventivo a ser aplicado, visando a não ocorrência dessas deposições.

Os métodos corretivos são aplicados quando os métodos preventivos, por alguma razão, não surtirem o efeito esperado ou não puderem ser utilizados. Como a deposição da parafina não pode ser evitada, é indispensável que a remoção regular seja realizada para que não ocorra acúmulo. Conforme Aiyejina et al. (2010), os métodos tradicionais, tais como a remoção por tratamento mecânico e o uso de calor, sempre tiveram problemas e são bastante limitados e é por isso que a busca por novos métodos mais eficientes e de baixo custo continua.

O que vem se observando nesses últimos anos é que dentre os métodos preventivos, os inibidores químicos vem crescendo continuamente frente ao uso dos isolantes térmicos, visto que esse último possui limitações em seu uso, como o alto custo de implantação e manutenção. Segundo Aiyejina et al. (2010), diversos pesquisadores vem estudando cada vez mais a eficiência dos inibidores químicos comerciais no mecanismo da deposição da parafina e nesses estudos foram verificados que o uso desses inibidores ainda são bastante limitados, seja pelo tipo de aplicação ao qual ele é empregado, seja pelas condições ambientais que podem alterar drasticamente a eficiência do seu uso (Manka et al., 1999, Jennings e Breitgam, 2009). Vale salientar que não existe inibidor 100% eficiente, sendo necessário o uso em conjunto com métodos de correção, como é o caso da raspagem.

Hoje, na indústria petrolífera, o PIG é o método mais utilizado no processo de remoção de parafinas. Uma das principais vantagens da utilização desse equipamento é que o mesmo pode ser lançado no tubo, sem a necessidade da parada da produção, pois é a pressão exercida pelo fluido sobre o PIG que o impulsiona, raspando a parafina existente nas paredes da tubulação. Apesar desse método se mostrar bastante econômico e na maioria das vezes bastante eficiente, como citado por Souza (2005), ele deve ser utilizado com certa cautela, pois em tubulações onde a deposição de sedimentos sólidos e de parafinas é bastante elevada e o controle da limpeza é inexistente, o PIG em vez de desobstruir pode obstruir ainda mais a tubulação, seja pelo grande volume de resíduos e detritos retirados e acumulados à sua frente, como mencionado por Aiyejina et al. (2010), ou pelo risco do próprio PIG ficar preso dentro dela. Vale mencionar que em trechos pequenos dentro de instalação petrolífera ou até mesmo em poços de produção, a utilização desse método não se torna viável, sendo feito a limpeza através de solventes químicos.



Conforme Teixeira e Pessoa (1998), quando os depósitos envolvem os asfaltenos, que são mecanicamente rígidos, a remoção com solvente parece ser a alternativa mais viável. A diferença nas classificações entre parafina e asfaltenos refere-se, frequentemente, à diferença de solubilidade destes componentes que são tipicamente solúveis em determinados solventes e insolúveis em outros. Porém, nenhuma abordagem sistemática está descrita na literatura aberta para a escolha da composição ótima de solventes para asfaltenos, assim como não se identificou sistematização semelhante para depósitos parafínicos.

Telemaco (2002) realizou um estudo comparativo quanto à solubilidade da fração leve da parafina com solventes hidrocarbonetos e alcoóis e constatou que o tipo e o tamanho das cadeias de parafinas interferem na curva de predição da solubilidade com todos os solventes. Ela também observou que a temperatura de cristalização da parafina com álcool é bem maior que com hidrocarbonetos nas mesmas frações molares. À medida que o tamanho da cadeia aumenta, a temperatura de cristalização em ambos os solventes também aumenta. Conforme Telemaco (2002), os hidrocarbonetos foram os solventes mais adequados nesse estudo, visto apresentarem o mesmo tipo de polaridade que a parafina.

Nesse contexto, alguns pesquisadores vêm trabalhando no desenvolvimento de suas próprias formulações de soluções solubilizantes de parafinas. Salles (2000), por exemplo, estudou a solubilização da parafina em sistemas microemulsionados, constituído por tensoativo não-iônico (Tensiofix), cotensoativo (N-butanol), água e o QAV (Querosene de Aviação), como fase orgânica. Os resultados indicaram a eficiência da aplicação de microemulsão no tratamento do depósito da parafina, com uma maior eficiência em sistema Oléo/Água (O/A). Mais tarde, Gomes (2009) estudou diversos sistemas microemulsionados, porém o sistema constituído de aguarrás, como fase orgânica, água destilada, como fase aquosa e álcool isoamílico/sabão base na razão  $C/T=2$  (cotensoativo/tensoativo=2) apresentou os melhores resultados como solução solubilizante de parafina.

Gomes (2009) verificou que seu sistema microemulsionado, apesar de ter apresentado uma boa estabilidade térmica, redução da tensão interfacial e uma boa interação com a parafina, apresentou um aumento do valor da TIAC e da viscosidade da mistura quando comparado aos outros solventes estudados. Logo, os sistemas microemulsionados utilizados como solubilizantes de depósitos parafínicos são viáveis desde que sejam considerados: a elevação da viscosidade, os pontos de fulgor e de combustão como itens primordiais para o transporte e segurança operacional.

O princípio de solubilização da parafina em dutos utilizando microemulsão baseia-se na literatura, pois segundo Barros Neto (1996), as micelas diretas são arranjadas de modo que

os grupos polares se direcionam para o solvente e a cadeia apolar fica isolada no agregado. Isto explica a capacidade das soluções miscelares de solubilizar diversas substâncias insolúveis na água.

## 2.5 Método das diferenças finitas

O método das diferenças finitas (MDF) é um método numérico bastante popular por causa da sua simplicidade e facilidade de implementação computacional. Conforme Pinto e Lage (2001), esse método pode ser utilizado para resolver problemas de valor de contorno ou valor inicial, sendo bastante utilizado em solução das equações de modelos a parâmetros concentrados ou distribuídos.

Segundo Pinto e Lage (2001), o objetivo desse método é de transformar um problema composto de equações diferenciais em um problema formado por equações algébricas, podendo ser aplicado a complexas estruturas geométricas e ambientes com várias mudanças de meio, pois ele possui uma formulação matemática mais trabalhada, sendo portanto, um conjunto de técnicas e métodos que se baseia na discretização do problema em elementos pequenos e na aproximação de cada elemento por um conjunto de polinômios.

Existem duas características marcantes do Método de Diferenças Finitas. A primeira delas é que a aplicação da equação diferencial é local, isto é, em cada ponto arbitrário; a segunda é que a solução obtida é composta por um conjunto enumerável de pontos onde os valores da solução são conhecidos.

Essa técnica consiste em substituir cada derivada de primeira e segunda ordem de uma função  $u(x,y)$  qualquer, pelas respectivas aproximações de derivadas por diferenças finitas de primeira e segunda ordem em relação a um ponto. De acordo com Pinto e Lage (2001), uma maneira simples de se obter estas aproximações é através do uso da expansão de uma função em *série de Taylor* em torno desse ponto.

As Equações 2.37, 2.38, 2.39 e 2.40 são as diferenças finitas centradas de uma malha uniforme de primeira e segunda ordem em relação a  $x$  e  $y$ , respectivamente.

$$\frac{\partial u}{\partial x} \approx \frac{u(x_{i+1},y_j) - u(x_{i-1},y_j)}{x_{i+1} - x_{i-1}} = \frac{u_{i+1,j} - u_{i-1,j}}{2\Delta x} \quad (2.37)$$

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \approx \frac{u(x_{i+1},y_j) - 2u(x_i,y_j) + u(x_{i-1},y_j)}{x_{i+1} - x_{i-1}} = \frac{u_{i+1,j} - 2u_{i,j} + u_{i-1,j}}{\Delta x^2} \quad (2.38)$$

$$\frac{\partial u}{\partial y} \approx \frac{u(x_i,y_{j+1}) - u(x_i,y_{j-1})}{y_{i+1} - y_{i-1}} = \frac{u_{i,j+1} - u_{i,j-1}}{2\Delta y} \quad (2.39)$$

$$\frac{\partial^2 u}{\partial y^2} \approx \frac{u(x_i, y_{j+1}) - 2u(x_i, y_j) + u(x_i, y_{j-1}))}{y_{i+1} - y_{i-1}} = \frac{u_{i,j+1} - 2u_{i,j} + u_{i,j-1}}{\Delta y^2} \quad (2.40)$$

Outras duas aproximações também podem ser obtidas a partir da expansão da *série de Taylor* nas equações diferenciais de primeira ordem, são as aproximações por diferença para trás (**backward differentiation**) e aproximações por diferença para frente (**forward differentiation**). As Equações 2.41, 2.42, 2.43 e 2.44 representam essas aproximações em relação a  $x$  e  $y$ , respectivamente.

$$\frac{\partial u}{\partial x} \approx \frac{u(x_i, y_j) - u(x_{i-1}, y_j)}{x_i - x_{i-1}} = \frac{u_{i,j} - u_{i-1,j}}{\Delta x} \quad (2.41)$$

$$\frac{\partial u}{\partial x} \approx \frac{u(x_{i+1}, y_j) - u(x_i, y_j)}{x_{i+1} - x_i} = \frac{u_{i+1,j} - u_{i,j}}{\Delta x} \quad (2.42)$$

$$\frac{\partial u}{\partial y} \approx \frac{u(x_i, y_j) - u(x_i, y_{j-1})}{y_i - y_{i-1}} = \frac{u_{i,j} - u_{i,j-1}}{\Delta y} \quad (2.43)$$

$$\frac{\partial u}{\partial y} \approx \frac{u(x_i, y_{j+1}) - u(x_i, y_j)}{y_{i+1} - y_i} = \frac{u_{i,j+1} - u_{i,j}}{\Delta y} \quad (2.44)$$

O método das diferenças finitas pode ser utilizado na resolução de **Equações Diferenciais Ordinárias (EDO)** e **Equações Diferenciais Parciais (EDP)**. Onde em ambos os casos a substituição das derivadas existentes nas equações diferenciais pelas suas aproximações por diferenças finitas leva a equações ou sistemas de equações algébricas, que solucionam a EDO ou a EDP, ou o sistema delas, de forma aproximada. É importante ressaltar que de acordo com Pinto e Lage (2001), as equações diferenciais parciais juntamente com suas condições auxiliares, formam tanto problemas de valor inicial quanto problemas de valor de contorno.

Conforme Chapra e Canale (2008), os problemas de valor inicial são tipicamente encontrados em equações do tipo parabólicas, e esse tipo de equação possui, em relação a uma das coordenadas, apenas uma derivada de primeira ordem enquanto que para as outras variáveis são apresentadas derivadas de segunda ordem. Já nos problemas de valor de contorno, as equações elípticas são tipicamente usadas, e nesse tipo de equação são apresentadas derivadas de segunda ordem em relação a todas as coordenadas.

De acordo com Pinto e Lage (2001), diversos problemas de engenharia resultam em sistema e equação parabólica (problemas de valor inicial), como é o caso da troca térmica dentro de um tubo, com parâmetros totalmente distribuídos.

Nesse tipo de problema, é realizada toda a discretização da equação em uma malha uniforme nos eixos estudados, fazendo-se as devidas substituições das derivadas parciais da equação parabólica em estudo por suas aproximações por diferenças finitas, obtendo assim um sistema de equações algébricas que permitirá calcular o perfil de distribuição da temperatura ao longo do tubo.

A resolução desse sistema quando colocado em forma de matriz pode ser obtida através do algoritmo de Thomas. Esse algoritmo, também é conhecido como algoritmo de matriz tridiagonal do inglês, *The Tridiagonal Matrix Algorithm (TDMA)*, que trata de uma forma simplificada da eliminação de Gauss.

Esse tipo de matriz é dita tridiagonal, uma vez que o único elemento não nulo está na diagonal principal e nas primeiras diagonais, superior e inferior. Esse tipo de algoritmo permite obter soluções do sistema original com um custo computacional da ordem de  $n$  operações.

---

*Capítulo 3*

**Metodología**

---

## 3 Metodologia

Visando prever o comportamento da solubilização da parafina em solventes sob várias condições de operação, o presente trabalho foi dividido em cinco passos:

- **Passo 1:** Modelagem do processo de transferência de calor e massa do sistema, onde são realizados o balanço de energia e de massa, considerando o fluido escoando com um perfil parabólico e regime semi-estacionário. De posse desses modelos teóricos foi aplicado o método das diferenças finitas para solução geral dos modelos, sendo obtidos os modelos numéricos (conjunto de equações algébricas), onde foi possível obter o perfil de temperatura e da fração molar em toda a tubulação;
- **Passo 2:** Modelagem das rotinas que permitem calcular os coeficientes de atividades através do modelo UNIFAC e do sistema de equilíbrio sólido-líquido através da equação de Won (1985).
- **Passo 3:** Validação das rotinas de cálculo dos coeficientes de atividades, bem como a distribuição de temperatura obtido no passo 1 e as frações molares obtidas na rotina do equilíbrio sólido-líquido, através da comparação com outros simuladores comerciais e este último com valores experimentais obtidos na literatura.
- **Passo 4:** Modelagem matemática do processo de solubilização durante o escoamento laminar em um duto, fazendo uso dos perfis de temperatura e de fração molar obtidos no passo 1, obtendo a espessura da parafina em função do tempo. Nesta etapa, é considerado que o único mecanismo responsável pela solubilização da parafina na parede da tubulação é a difusão molecular.
- **Passo 5:** Implementação dos modelos em um ambiente de desenvolvimento VBA for Excel<sup>®</sup> e desenvolvimento de uma interface gráfica para permitir a simulação das diversas condições de escoamento e compreensão da influência das variáveis do processo.

Os passos acima estão organizados nos capítulos seguintes. Os passos 1, parte do passo 2 e 4, encontra-se no capítulo 4, onde são apresentadas as equações teóricas e numéricas. O passo 3 encontra-se no capítulo 5, onde são apresentados os resultados das validações das rotinas. Parte do passo 2 e o passo 5 encontram-se no capítulo 5, onde são apresentados os resultados das simulações de solubilização através dos modelos desenvolvidos e implementados em um ambiente de desenvolvimento VBA for Excel<sup>®</sup>.

---

*Capítulo 4*

**Resultados e Discussões**

---

## 4 Resultados e discussões

Esse capítulo encontra-se dividido em três seções. Na primeira seção estão sendo apresentados os modelos matemáticos aplicados ao processo da solubilização, na segunda seção estão sendo apresentados a validação das rotinas e dos modelos empregados. Na terceira e última seção estão sendo apresentados os resultados gerados a partir das modelagens proposta quando implementado em um ambiente desenvolvimento VBA for Excel®.

### 4.1 Modelagem matemática

Nessa seção são apresentados a modelagem matemática proposta para o processo de solubilização, na qual encontra-se dividido em três macro-processos: modelagem do balanço de energia e massa, modelagem do equilíbrio sólido-líquido e o processo de solubilização da parafina depositada na tubulação. Nessa seção ainda são mostrados os métodos de estimativas de propriedades utilizados no trabalho e no final é apresentada a rotina de implementação computacional do processo de solubilização.

Na modelagem proposta, algumas hipóteses foram assumidas, sendo elas:

- A cada intervalo de tempo calculado, é assumido que o perfil de velocidade está plenamente desenvolvido em cada intervalo de discretização da direção axial do duto, e isso implica em assumir que a interface líquido-sólido se move lentamente no tempo, fazendo com que o balanço de massa e de energia seja tratado como um modelo *quasi*-estacionário, conforme realizado por Araújo (2008), Ramirez-Jaramilo et al. (2004) e Singh et al. (2000), no processo de deposição de parafinas;
- Em regime laminar, devido ao baixo número de Reynolds, a taxa de remoção por cisalhamento pode ser desprezada, sendo utilizada apenas difusão molecular no processo de solubilização, conforme aplicado por Singh et al. (2000) no processo de deposição;
- Com a suposição de regime *quasi*-estacionário, a transferência de calor no sentido axial é quase instantânea, podendo ser desprezada, conforme realizado por Singh et al. (2000);
- Para obtenção dos modelos numéricos a partir dos modelos teóricos, é utilizado o método das diferenças finitas, como feito por Lee (2008).



## 4.1.1 Modelos do balanço de calor e massa

### 4.1.1.1 Modelos teóricos para o fluxo de calor e massa

A modelagem do fluxo de calor e massa foi baseada na hipótese em que o problema matemático é discretizado através da divisão do duto em células. Foram assumidas algumas considerações e simplificações no sistema para a obtenção dos balanços de energia e massa.

As considerações sobre o modelo matemático são as seguintes:

- escoamento permanente na célula de escoamento, conforme realizado no processo de deposição por Araújo (2008), Leiroz e Azevedo (2005) e Ribeiro et al. (1997);
- Regime de escoamento laminar;
- Escoamento com perfil parabólico;
- A dissipação viscosa, devido ao atrito nas paredes do duto é desprezada por se tratar de um escoamento com baixo número de Reynolds;
- No estudo do balanço de energia, as seguintes considerações também foram feitas:
  - Escoamento não-isotérmico;
  - Não tem geração de energia;
  - Fluxo de calor na parede externa do tubo constante, considerando toda a parede a uma temperatura igual e conhecida;
  - Difusão térmica apenas no sentido radial, supondo que a difusão axial pode ser desprezada, quando analisando a difusão por convecção;
  - Condução e convecção térmica do fluido no sentido radial.;
- No estudo do balanço de massa, as seguintes considerações também foram feitas:
  - Não ocorre reação química;
  - Difusão mássica apenas no sentido radial supondo que a difusão axial pode ser desprezada, quando analisando a difusão por convecção;
  - Solvente com concentração de parafina na entrada do sistema igual a zero;

Como o sistema trata de um escoamento de um fluido (solvente) em uma tubulação circular com parafina, os balanços de energia e de massa foram desenvolvidos fazendo uso das equações da continuidade em coordenadas cilíndricas, mais indicada para o tipo de problema.

O balanço de energia foi realizado fazendo uso da Equação 4.1, tomando como volume de controle o cilindro.

$$\rho c_p \left( \frac{\partial T}{\partial t} + V_r \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{V_\theta}{r} \frac{\partial T}{\partial \theta} + V_z \frac{\partial T}{\partial z} \right) = k \left( \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 T}{\partial \theta^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) + \mu \Phi_v \quad (4.1)$$

Fazendo uso das simplificações, foi possível obter a Equação 4.2.

$$\frac{\rho c_p}{k} V_{max} \left[ 1 - \frac{r}{R} \right] \frac{\partial T}{\partial z} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \quad (4.2)$$

Onde,  $C_p$  é a capacidade calorífica do líquido a pressão constante,  $k$  é a condutividade térmica do líquido,  $T$  é a temperatura,  $V_{max}$  é a velocidade máxima no perfil de velocidade e  $\Phi_v$  é a função dissipação; como o sistema não possui grandes gradientes de velocidade, a função  $\mu \Phi_v$  pode ser negligenciada de acordo com o Bird et al. (2002).

As condições de contorno, aplicadas ao balanço térmico, Equação 4.2, são dadas por:

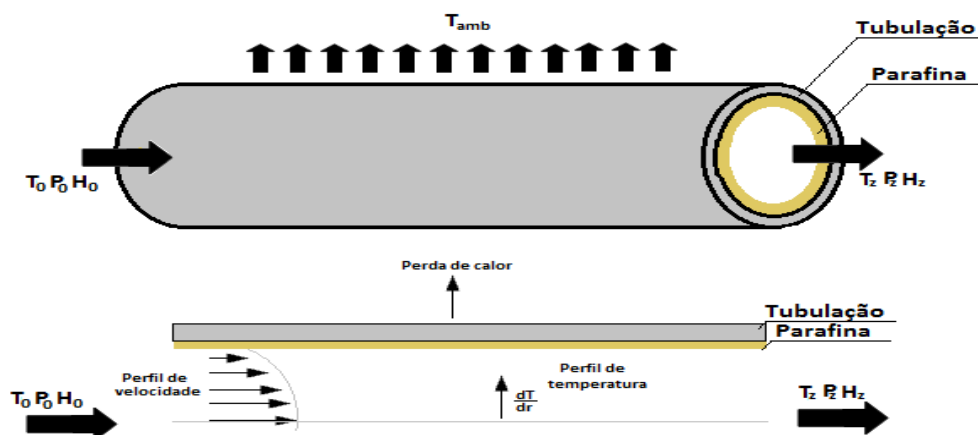
$$C.C1: r = 0, T = \text{finito} \left( \frac{\partial T}{\partial r} = 0 \right)$$

$$C.C2: r = R, T = T_p$$

$$C.C3: r = 0, T = T_0$$

A Figura 4.1 apresenta o volume de controle no qual é realizado o balanço de energia para a obtenção do perfil de velocidade no escoamento em regime laminar e fluido com perfil parabólico.

Figura 4.1 - Perfil de temperatura na tubulação



Fonte: Próprio autor

Colocando a Equação 4.2 e as condições de contorno em função de variáveis adimensionais obtemos a Equação 4.3.

$$\Delta^2 Pe [1 - \varepsilon^2] \frac{\partial \theta}{\partial \delta} = \frac{1}{\varepsilon} \frac{\partial \theta}{\partial \varepsilon} + \frac{\partial^2 \theta}{\partial \varepsilon^2} \quad (4.3)$$

Sabe-se que  $\theta = \frac{T(r,z) - T_p(Z)}{T_0 - T_p(Z)}$ ;  $\Delta^2 = \frac{r_i^2}{L^2}$ ;  $Pe = \frac{\rho C_p L V_{max}}{k}$ ;  $\varepsilon = \frac{r}{r_i}$

Onde,  $T_0$  é a temperatura na entrada da tubulação,  $T_p$  é a temperatura na parede e  $k$  é a condutividade (parede do duto + parafina),  $\rho$  é a massa específica do fluido,  $C_p$  é a capacidade calorífica do fluido,  $L$  é o comprimento da tubulação e  $r_i$  é raio interno da tubulação com parafina.

A perda ou ganho de calor,  $q$ , do fluido escoado através da parede da tubulação é determinada através do coeficiente global de transferência de calor  $U$ , ou seja,

$$q = U(T_b - T_{ext}) \quad (4.4)$$

onde,  $T_b$  é a temperatura do líquido no centro de massa (*bulk*) do fluido e  $T_{ext}$  é a temperatura na parte externa na parede da tubulação.

O coeficiente global de troca térmica  $U$  é determinado a partir da resistência térmica total com base na área de troca de calor  $A_s$ . Esse coeficiente é composto pela soma das resistências a transferência de calor por convecção interna  $R_i$  e condução tanto da parede  $R_t$ , quanto pelo depósito da parafina  $R_w$ .

$$UA_s = \frac{1}{R_i + R_t + R_w} \quad (4.5)$$

As resistências à condução de calor e a convecção interna na tubulação, são:

$$R_t = \frac{\ln(r_{ext}/r_{in})}{2\pi k_s dz} \quad (4.6)$$

$$R_{iw} = \frac{\ln(r_{in}/r_i)}{2\pi k_w dz} \quad (4.7)$$

$$R_i = \frac{1}{h_i A_{si}} \quad (4.8)$$

onde,  $r_{ex}$  é o raio externo da tubulação,  $r_{in}$  é o raio interno da tubulação,  $r_i$  é o raio interno da tubulação com o depósito de parafina,  $k_s$  é a condutividade do metal,  $k_w$  é a condutividade da parafina,  $h_i$  é coeficiente de transferência de calor do fluido e  $A_{si}$  é a área interna de troca térmica ( $A_{si} = 2\pi r_i dz$ ). O coeficiente de transferência de calor do fluido ( $h_i$ ) pode ser obtido através da Equação 2.13 juntamente com as Equações 2.11 ou 2.12.

O balanço de massa foi realizado fazendo uso da Equação 4.9, tomando como volume de controle o cilindro.

$$\left( \frac{\partial C_A}{\partial t} + V_r \frac{\partial C_A}{\partial r} + \frac{V_\theta}{r} \frac{\partial C_A}{\partial \theta} + V_z \frac{\partial C_A}{\partial z} \right) = D_w \left( \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial C_A}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 C_A}{\partial \theta^2} + \frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2} \right) + R_A \quad (4.9)$$

Fazendo uso das simplificações, foi possível obter a Equação 4.10.

$$\frac{1}{D_w} V_{max} \left[ 1 - \frac{r}{R} \right] \frac{\partial C_A}{\partial z} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial C_A}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2} \quad (4.10)$$

Onde,  $D_w$  é a difusividade mássica da parafina,  $C_A$  é a concentração de parafina e  $V_{max}$  é a velocidade máxima no perfil de velocidade.

As condições de contorno, aplicadas ao balanço de massa, Equação 4.10, são dadas por:

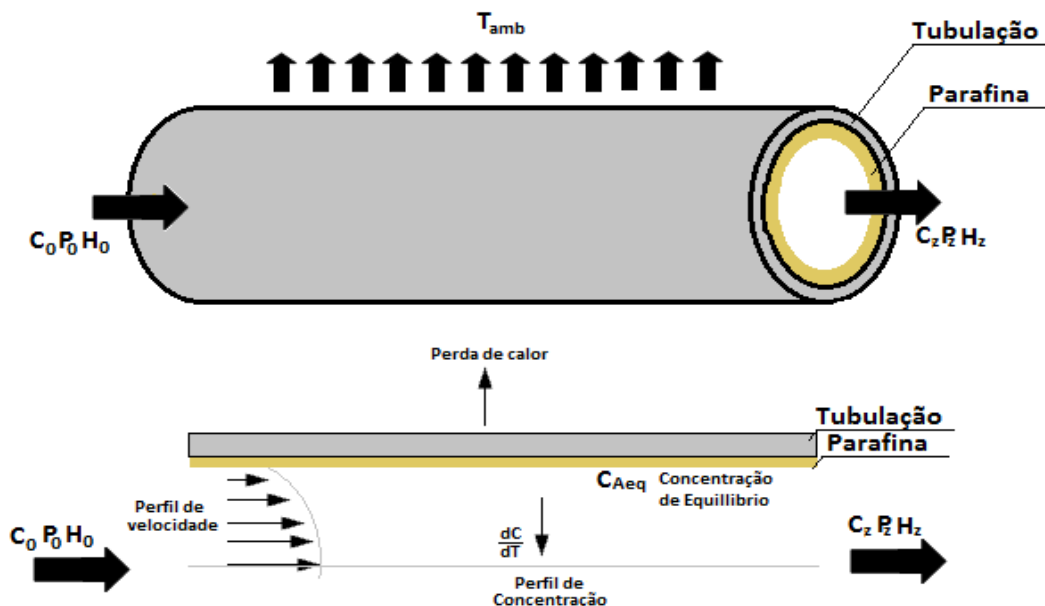
C. C1:  $Z = 0, C_A = 0$

C. C2:  $r = R, C_A = C_{Aeq}$

C. C3:  $r = 0, C_A = \text{finito} \left( \frac{\partial C_A}{\partial r} = 0 \right)$

A Figura 4.2 apresenta o volume de controle no qual é realizado o balanço de massa para a obtenção do perfil de velocidade no escoamento em regime laminar e fluido com perfil parabólico.

Figura 4.2 - Perfil de concentração na tubulação



Fonte: Próprio autor

Colocando a Equação 4.10 e as condições de contorno em função de variáveis adimensionais, obtemos a Equação 4.11.

$$\Delta^2 Pe [1 - \varepsilon^2] \frac{\partial E}{\partial \delta} = \frac{1}{\varepsilon} \frac{\partial E}{\partial \varepsilon} + \frac{\partial^2 E}{\partial \varepsilon^2} \quad (4.11)$$

Onde,  $E = \frac{C_A(Z,r)}{C_{Aeq}(z,0)}$ ;  $Pe = \frac{L.V_{max}}{D_w}$

$D_w$  é difusividade mássica da parafina,  $C_A$  é a concentração da parafina na posição  $z$  e  $r$  na tubulação e  $C_{Aeq}$  é a concentração de equilíbrio da parafina. O  $D_w$  pode ser obtido através da Equação 2.36.

#### 4.1.1.2 Modelos numéricos para o fluxo de calor e de massa

Como os equacionamentos dos balanços de energia e de massa obtidos no modelo teórico resultam em uma equação parabólica, será utilizado o método de diferenças finitas para a obtenção do perfil de distribuição da temperatura ao longo da tubulação. Para tanto foi realizada a discretização da equação em malha uniforme tanto na direção axial ( $i$ ) quanto na radial ( $j$ ), visto que o tamanho das células que dividem o duto é diferenciado entre si.

A obtenção da temperatura e da fração molar no eixo radial para cada ponto axial só é possível fazendo-se as devidas substituições das derivadas parciais por suas aproximações por diferenças finitas na equação do balanço de energia, obtendo assim após essas substituições um sistema de equações algébricas.

Como o valor de  $\theta$  e de  $\varepsilon$  da equação 4.3 não são conhecidos em  $\varepsilon=0$ , será necessário aplicar a equação aos pontos de  $\varepsilon_j$  para  $j=0,1,2,\dots,j-1$ . Entretanto, a equação apresenta uma singularidade em  $\varepsilon=0$  devido o termo com o fator  $1/\varepsilon$ .

O levantamento dessa singularidade se faz através do processo de limite utilizando a regra de L'Hopital, pois a derivada a primeira que multiplica o fator  $1/\varepsilon$ , também tende a zero quando  $\varepsilon \rightarrow 0$ .

Logo, para o balanço térmico podemos obter a Equação 4.12:

$$\left. \frac{\partial \theta}{\partial \delta} \right|_{\varepsilon=0} = 2 \frac{\partial^2 \theta}{\partial \varepsilon^2} \quad (4.12)$$

Utilizando as diferenças centrais para a 1ª e a 2ª derivada em  $\varepsilon$  e a diferença para trás para a derivada 1ª em relação a  $\delta$ , o que corresponde ao método de Euler implícito para integração ao longo de  $\delta$ , obtém a discretização das equações.

Desse modo, as equações 4.12 e 4.3 podem ser discretizadas, obtendo assim as equações algébricas apresentadas nas equações 4.13 e 4.14, respectivamente.

$$\Delta^2 Pe \left[ \frac{\theta_{i,j} - \theta_{i-1,j}}{\Delta \delta} \right] = 2 \left[ \frac{\theta_{i,j+1} - 2\theta_{i,j} + \theta_{i,j-1}}{\Delta \varepsilon^2} \right] \quad (4.13)$$

$$\Delta^2 Pe (1 - \varepsilon^2) \left[ \frac{\theta_{i,j} - \theta_{i-1,j}}{\Delta \delta} \right] = \frac{1}{\varepsilon} \left[ \frac{\theta_{i,j+1} - \theta_{i,j-1}}{2\Delta \varepsilon} \right] + \left[ \frac{\theta_{i,j+1} - 2\theta_{i,j} + \theta_{i,j-1}}{\Delta \varepsilon^2} \right] \quad (4.14)$$

Onde  $i$  e  $j$  correspondem aos pontos discretos ao longo da coordenada  $\delta$  e  $\varepsilon$ , respectivamente.

Para o balanço mássico podemos obter a seguinte Equação 4.15:

$$\left. \frac{\partial E}{\partial \delta} \right|_{\varepsilon=0} = 2 \frac{\partial^2 E}{\partial \varepsilon^2} \quad (4.15)$$

Utilizando as diferenças centrais para a 1<sup>a</sup> e a 2<sup>a</sup> derivada em  $\varepsilon$  e a diferença para trás para a derivada 1<sup>a</sup> em relação a  $\delta$ , o que corresponde ao método de Euler implícito para integração ao longo de  $\delta$ , obtém a discretização das equações.

Desse modo, as equações 4.15 e 4.11 podem ser discretizadas, obtendo assim as equações algébricas apresentadas nas equações 4.16 e 4.17, respectivamente.

$$\Delta^2 Pe \left[ \frac{E_{i,j} - E_{i-1,j}}{\Delta \delta} \right] = 2 \left[ \frac{E_{i,j+1} - 2E_{i,j} + E_{i,j-1}}{\Delta \varepsilon^2} \right] \quad (4.16)$$

$$\Delta^2 Pe (1 - \varepsilon^2) \left[ \frac{E_{i,j} - E_{i-1,j}}{\Delta \delta} \right] = \frac{1}{\varepsilon} \left[ \frac{E_{i,j+1} - E_{i,j-1}}{2\Delta \varepsilon} \right] + \left[ \frac{E_{i,j+1} - 2E_{i,j} + E_{i,j-1}}{\Delta \varepsilon^2} \right] \quad (4.17)$$

Onde  $i$  e  $j$  correspondem aos pontos discretos ao longo da coordenada  $\delta$  e  $\varepsilon$ , respectivamente.

#### 4.1.2 Equilíbrio sólido-líquido

Nesse trabalho é feito o uso da equação 2.23 e 2.24 para o calculo da fração molar. Através da equação 2.24 é obtido a fração molar da parafina fazendo uso do modelo de solução ideal. Com essa fração molar foi possível calcular os coeficientes de atividades através do modelo UNIFAC, como apresentado na rotina de calculo do anexo B, onde foram realizadas diversas interações até a completa convergência do modelo. De posse dos valores do coeficiente de atividade, foi possível obter a nova fração molar através da equação 2.23, nessa equação foi admitido que a fase sólida é pura, constituída apenas pela parafina, logo  $S_i$  (fração de parafina na fase sólida) foi substituído por 1, com isso a equação 2.23 pode ser reescrita, conforme a Equação 4.18.

$$K_W^{sl} = \frac{f_W^l \text{ puro}(P,T)}{f_W^s \text{ puro}(P,T)} = \frac{1}{x_w \gamma^l(P,T,x_w)} = \exp \left[ \frac{\Delta H_{f,w}}{RT_{f,w}} \left( \frac{T_{f,w}}{T} - 1 \right) + \frac{\Delta C_{p,w}}{R} \left( 1 - \frac{T_{f,w}}{T} - \ln \frac{T}{T_{f,w}} \right) \right] \quad (4.18)$$

Outra forma de se obter a concentração de equilíbrio, também empregada nesse trabalho, é através da inclusão de uma equação que represente os dados experimentais onde estará representada a concentração de equilíbrio em função da temperatura. A entalpia de fusão,  $\Delta H_f$ , a capacidade calorífica,  $\Delta C_{p,w}$ , e a temperatura de fusão,  $T_f$ , utilizadas nas

equações 2.24 e 4.18, podem ser encontradas através das equações 4.19, 4.20 e 4.21, respectivamente.

$$\Delta H_f = 0,1426 \cdot MW_w \cdot T_w^f \quad (4.19)$$

$$\Delta Cp_w = 0,3033 \cdot MW_w - (4,635 \times 10^{-4} \cdot MW_w \cdot T) \quad (4.20)$$

$$T_w^f = 374,5 + (0,0261 \cdot MW_w) - \left( \frac{20172}{MW_w} \right) \quad (4.21)$$

Onde,  $MW_w$  - massa molar da parafina, e  $T$  é a temperatura de operação.

### 4.1.3 Transferência de massa e solubilização do depósito de parafina presente na tubulação

Assumindo que o mecanismo dominante no processo de solubilização ocorre de acordo com a lei de Fick, onde a fração mássica e a densidade média da mistura dependem da temperatura local, o fluxo de transferência de massa em uma determinada posição  $z$  ocorre em uma direção radial  $r$ , assim temos:

$$j = D_{AB} \frac{\partial p_i}{\partial r} \quad (4.22)$$

onde o  $D_{AB}$  é a difusividade mássica.

Como foi assumido que o processo dominante é o da difusão molecular e a mesmo segue a lei de Fick, temos:

$$\frac{dm}{dt} = D_w \cdot p_w \cdot A \cdot \frac{dx}{dr} \quad (4.23)$$

Como  $\frac{dx}{dr} = \frac{dx}{dT} \frac{dT}{dr}$ , temos:

$$\frac{dm}{dt} = D_w \cdot p_w \cdot A \cdot \frac{dx}{dT} \cdot \frac{dT}{dr} \quad (4.24)$$

logo,

$$m = D_w \cdot p_w \cdot A \cdot \frac{dx}{dT} \cdot \frac{dT}{dr} \cdot t \quad (4.25)$$

Os valores de  $\frac{dx}{dT}$  e  $\frac{dT}{dr}$ , podem ser obtidas respectivamente pela distribuição da concentração em função da temperatura e a distribuição da temperatura em função do raio, obtidos através dos modelos numérico de transferência de massa e de temperatura apresentados no item 4.1.1.

Sabendo-se que  $A = 2\pi \cdot r \cdot z$ , a Equação 4.25 pode ser reescrita da seguinte forma:

$$m(z, t) = D_w \cdot p_w \cdot 2 \cdot \pi \cdot r \cdot z \cdot \frac{dx}{dT} \cdot \frac{dT}{dr} \cdot t \quad (4.26)$$

Com o fluxo mássico determinado em termos de variáveis conhecidas, o total de massa de parafina solubilizada e a diminuição de sua espessura na tubulação pode ser calculada para um determinado ponto ( $z$ ) em um determinado tempo ( $t$ ). Dessa forma, a massa total de parafina solubilizada é na realidade um somatório de toda parafina solubilizada ao longo do comprimento da tubulação e ao longo do tempo. Com isso:

$$m(z, t) = D_w \cdot p_w \cdot \left[ \sum_{i=1}^n 2\pi \int_0^t \int_0^z r \cdot \frac{dx}{dT} \cdot \frac{dT}{dr} dz \cdot dt \right] \quad (4.27)$$

onde,  $D_w$  é a difusividade mássica da parafina no solvente e  $p_w$  é a massa específica da parafina.

Com o total de massa solubilizada é possível calcular o raio útil da tubulação ao longo do tempo, onde:

$$m = p_w \cdot z \cdot \Delta A \quad (4.28)$$

sabendo-se que  $\Delta A = A_w - A_0$ , onde  $A_w$  é a área inicial (com a parafina) e  $A_0$  é a área da tubulação sem a parafina, teremos:

$$m = p_w \cdot z \cdot (A_w - A_0) \quad (4.29)$$

Como a área representada corresponde à área da seção transversal da tubulação ( $A = \pi \cdot r^2$ ) e  $z$  é o comprimento da tubulação, temos :

$$m = p_w \cdot z \cdot \pi \cdot (r_w^2 - r_0^2) \quad (4.30)$$

Logo, a variação do raio em termos de  $z$  para um determinado tempo será:

$$m(z, t) = p_w \cdot z \cdot \pi \cdot (r_w^2 - r_0^2) \quad (4.31)$$

$$r_w^2 = r_0^2 - \frac{m}{p_w \cdot z \cdot \pi} \quad (4.32)$$

#### 4.1.4 Algoritmo de implementação computacional do processo de solubilização

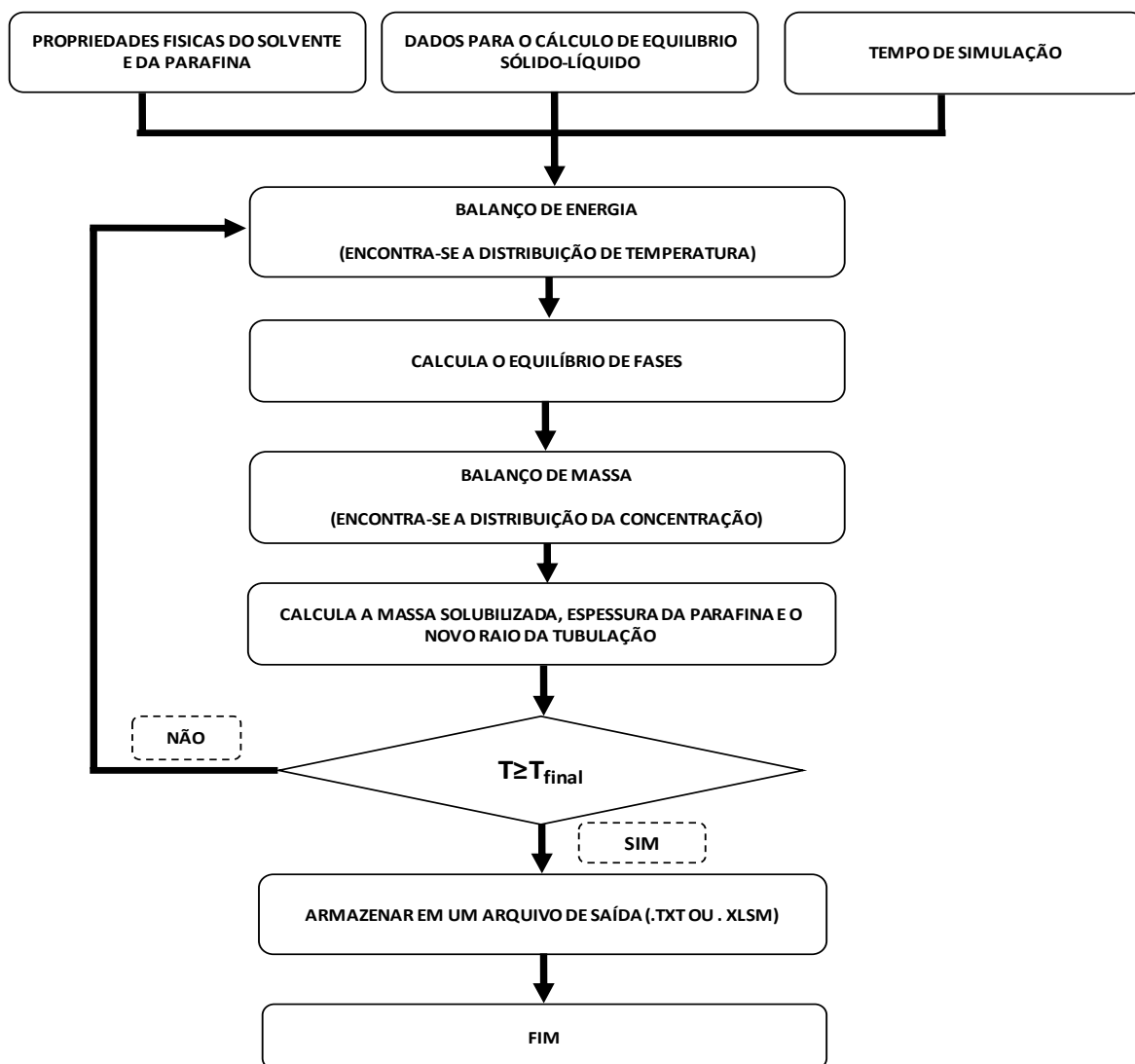
Como o sistema de solubilização é um problema de fronteira móvel, visto que as condições, tais como temperatura, concentração, raio da tubulação, dentre outros parâmetros mudam ao longo do tempo e do comprimento da tubulação, foi proposto um processo de sincronização baseado nos modelos e modelagem anteriormente descritos, com intuito de representar de forma mais coesa o processo de solubilização.

Essa sincronização permite que o cálculo possa ser feito ao longo do tempo, onde o operador do programa é quem delimita o tempo de cálculo. Como ao longo do tempo vai ocorrendo uma solubilização da parafina depositada na tubulação, uma mudança geométrica do sistema também ocorre, dessa forma assume-se que o perfil de velocidade, temperatura e concentração devem ser calculados a cada intervalo de tempo.



Sendo assim, pode-se assumir que a metodologia empregada é de um sistema *quasi*-estacionário, devendo em cada intervalo de tempo ser corrigido o diâmetro da tubulação e recalculado os novos perfis. A Figura 4.3 representa esse algoritmo.

**Figura 4.3** - Algoritmo computacional do processo de solubilização



Fonte: próprio autor

Ao término da execução do algoritmo apresentado na Figura 4.3, os resultados são armazenados em um arquivo de saída.

## 4.2 Validação de rotinas e modelos

Nessa seção são apresentadas as validações das rotinas e modelos empregados nos cálculos dos coeficientes de atividade e da temperatura junto aos simuladores comerciais, bem

como do modelo de cálculo da fração molar da parafina em equilíbrio junto aos valores experimentais obtidos na literatura.

Nos Anexos A, B e C estão apresentadas a rotina de cálculo do perfil de temperatura, rotina do cálculo do modelo UNIFAC e a rotina do cálculo do equilíbrio sólido-líquido, respectivamente.

#### 4.2.1 Coeficiente de atividade

O coeficiente de atividade é a base do equilíbrio químico de um componente entre as fases e pode ser utilizada na predição da fração molar do soluto em um solvente quando utilizando a equação de equilíbrio sólido-líquido.

Os coeficientes de atividades obtidos através da rotina UNIFAC empregada nas simulações foram comparadas com os valores dos coeficientes de atividades obtidos através do simulador UNIFAC Activity Coefficient Calculator. Esse simulador foi desenvolvido por Bruce Choy e Danny D. Reible do Departamento de Engenharia Química da Universidade de Sidney, Austrália e da Universidade do Estado de Louisiana, USA.

A simulação foi realizada em duas temperaturas 318,15 K e 325,15 K, com os solventes querosene, diesel e hexano. A parafina especificada na simulação possui uma massa molecular de 394 g/mol. Nas simulações foram utilizadas fórmulas moleculares médias para o querosene e o diesel, visto que esses compostos são formados por misturas complexas de hidrocarbonetos, conforme Szklo A. S. e Uller V. C. (2008). Logo, para o querosene foi utilizado a fórmula molecular  $C_{13}H_{28}$ , para o Diesel  $C_{19}H_{40}$  e para o Hexano  $C_6H_{14}$ .

Os resultados referentes a essas comparações estão apresentados nas Tabelas 4.1, 4.2 e 4.3.

**Tabela 4.1** - Comparação da rotina empregada do coeficiente de atividade do solvente e soluto com o simulador comercial nas temperatura de 318,15 K e 325,15 K, sistema parafina/hexano.

	<i>Simulador comercial</i>	<i>Rotina proposta</i>	<i>Divergência (%)</i>	<i>Simulador comercial</i>	<i>Rotina proposta</i>	<i>Divergência (%)</i>
<b>Temperatura (K)</b>		318,15			325,15	
<b>Fração molar do solvente (xs)</b>		0,6806			0,1242	
<b>Fração molar do soluto (xp)</b>		0,3194			0,8758	
<b>Coeficiente de Atividade do solvente (<math>\gamma_s</math>)</b>	0,8221	0,8220	0,01	0,5537	0,5536	0,02
<b>Coeficiente de Atividade do soluto (<math>\gamma_p</math>)</b>	0,7100	0,7099	0,02	0,9948	0,9949	0,01

**Tabela 4.2** - Comparação da rotina empregada do coeficiente de atividade do solvente e soluto com o simulador comercial nas temperatura de 318,15 K e 325,15 K, sistema parafina/querosene.

	<i>Simulador comercial</i>	<i>Rotina proposta</i>	<i>Divergência (%)</i>	<i>Simulador comercial</i>	<i>Rotina proposta</i>	<i>Divergência (%)</i>
<b>Temperatura (K)</b>		318,15			325,15	
<b>Fração molar do solvente (xs)</b>		0,729			0,4705	
<b>Fração molar do soluto (xp)</b>		0,271			0,5295	
<b>Coefficiente de Atividade do solvente (<math>\gamma_s</math>)</b>	0,9704	0,9704	0,00	0,9160	0,9160	0,00
<b>Coefficiente de Atividade do soluto (<math>\gamma_p</math>)</b>	0,8758	0,8760	0,02	0,9580	0,9580	0,00

**Tabela 4.3** - Comparação da rotina empregada do coeficiente de atividade do solvente e soluto com o simulador comercial nas temperatura de 318,15 K e 325,15 K, sistema parafina/diesel.

	<i>Simulador comercial</i>	<i>Rotina proposta</i>	<i>Divergência (%)</i>	<i>Simulador comercial</i>	<i>Rotina proposta</i>	<i>Divergência (%)</i>
<b>Temperatura (K)</b>		318,15			325,15	
<b>Fração molar do solvente (xs)</b>		0,7356			0,5057	
<b>Fração molar do soluto (xp)</b>		0,2644			0,4943	
<b>Coefficiente de Atividade do solvente (<math>\gamma_s</math>)</b>	0,9939	0,9939	0,00	0,9812	0,9812	0,00
<b>Coefficiente de Atividade do soluto (<math>\gamma_p</math>)</b>	0,9638	0,9638	0,00	0,9846	0,9846	0,00

Os resultados apresentados nas Tabelas 4.1, 4.2 e 4.3 mostram que a rotina empregada para o cálculo dos coeficientes de atividades representam bem os resultados obtidos no simulador comercial, uma vez que as divergências encontradas foram inferior a 0,02%.

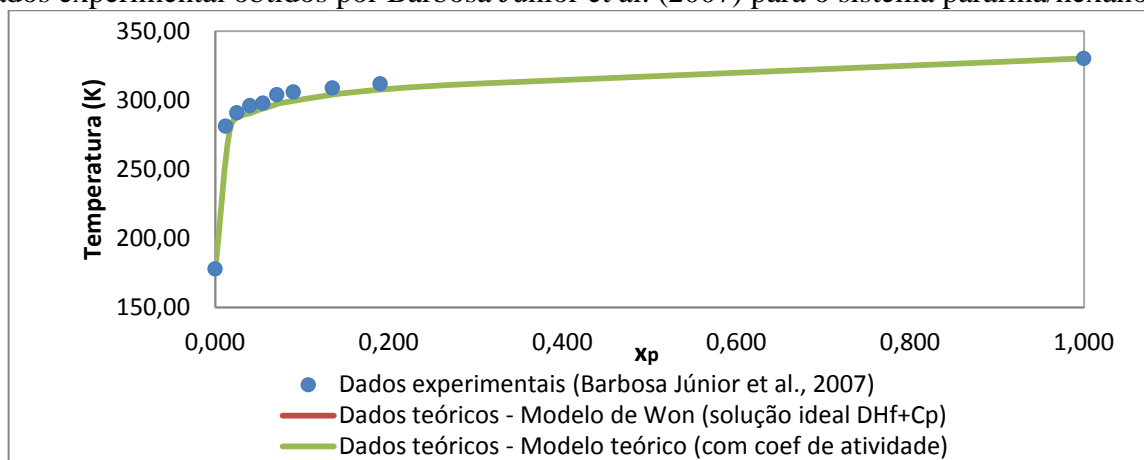
#### 4.2.2 Fração molar da parafina em equilíbrio

A fração molar de parafina no equilíbrio é de grande importância na determinação da massa de parafina solubilizada. O valores das frações molares encontrados nas simulações foram comparados com valores experimentais de sistemas sintéticos obtidos por Barbosa Junior et al. (2007).

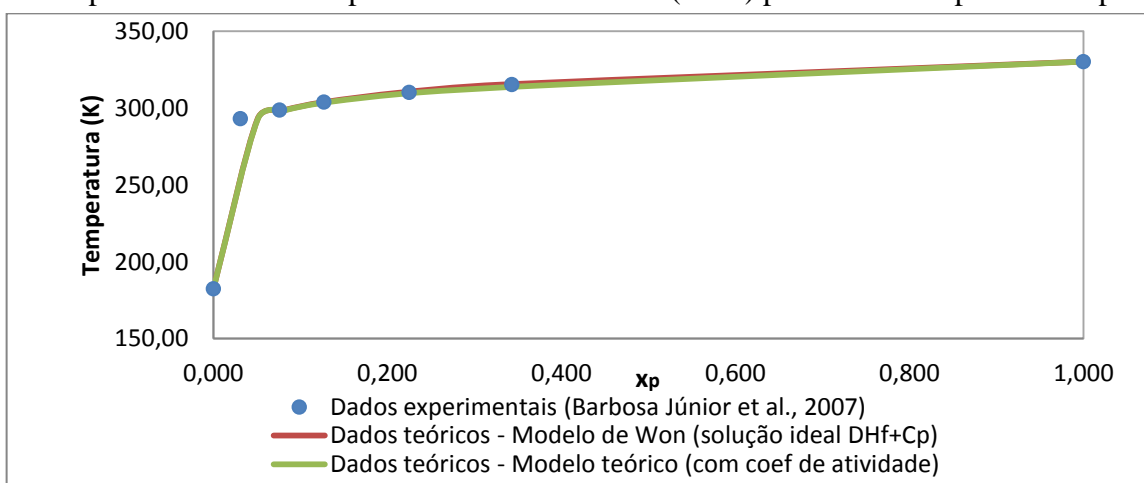
A simulação foi realizada em um intervalo de temperaturas (temperatura de fusão do solvente em Kelvin - 330,35 K), com os solventes: hexano, heptano, decano, dodecano. A parafina especificada na simulação possui uma massa molecular de 366g/mol (hexacosano puro).

Os resultados referentes a essas comparações estão apresentados nas Figuras 4.4, 4.5, 4.6 e 4.7.

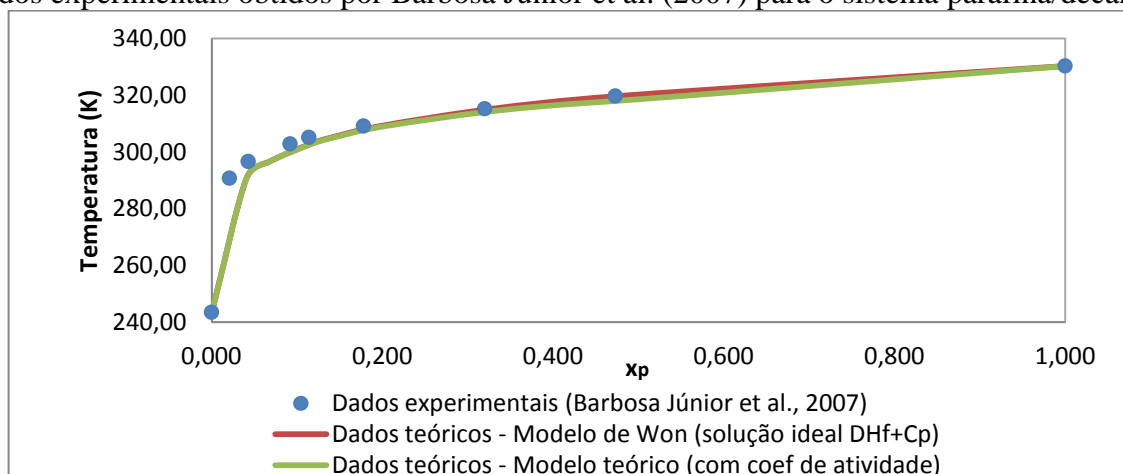
**Figura 4.4** - Comparação da fração molar obtida pelos modelos propostos no trabalho com os dados experimentais obtidos por Barbosa Junior et al. (2007) para o sistema parafina/hexano.



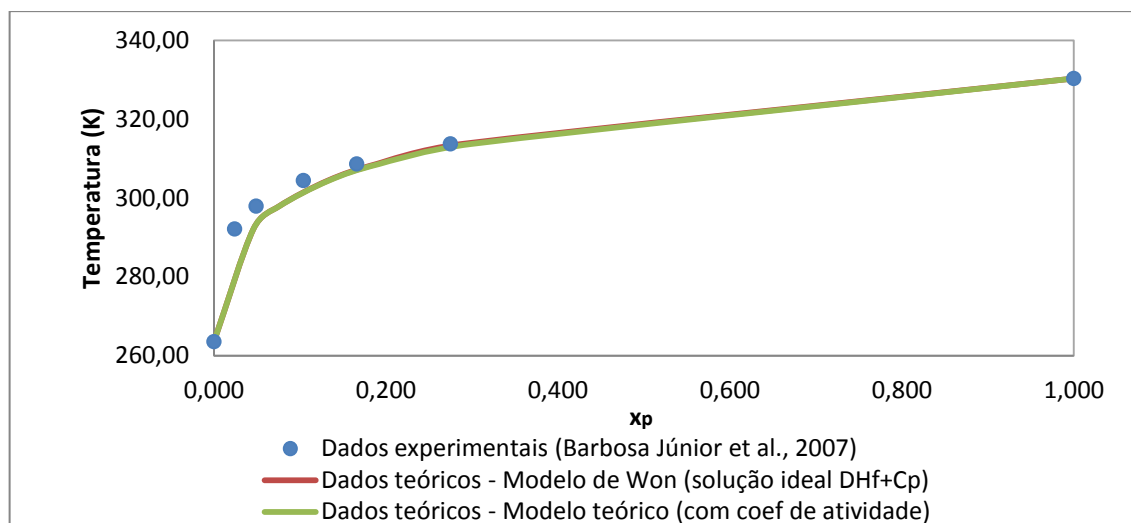
**Figura 4.5** - Comparação da fração molar obtida pelos modelos propostos no trabalho com os dados experimentais obtidos por Barbosa Junior et al. (2007) para o sistema parafina/heptano.



**Figura 4.6** - Comparação da fração molar obtida pelos modelos propostos no trabalho com os dados experimentais obtidos por Barbosa Junior et al. (2007) para o sistema parafina/decano.



**Figura 4.7** Comparação da fração molar obtida pelos modelos propostos no trabalho com os dados experimentais obtidos por Barbosa Junior et al. (2007) para o sistema parafina/dodecano.



Analisando as Figuras 4.4, 4.5, 4.6 e 4.7, pode-se observar que ambos os modelos propostos apresentaram comportamento semelhante aos experimentais realizados por Barbosa Junior (2007). Como ambos modelos se aproximou dos dados experimentais, o modelo proposto na Equação 4.18, onde é feito o uso dos coeficientes de atividades para a determinação da fração de equilíbrio, foi utilizado nas simulações apresentados na seção 4.3 desse capítulo.

### 4.2.3 Temperatura de operação

A validação do modelo proposto para se calcular a temperatura de operação é muito importante quando se pretende descrever o processo de solubilização, pois esse parâmetro implicará diretamente no quantitativo de parafina solubilizada, devido à grande influência que esse parâmetro tem sobre a concentração de equilíbrio.

A validação foi realizada através de comparações entre os modelo proposto e o simulador comercial Hysys V.3.0.1 (Build 4602) da Hyprotech LTd.

Foram realizadas quatro simulações com o intuito de avaliar o modelo proposto. Em dois desses experimentos, foram considerados que 18% da área transversal ao escoamento estava preenchida por parafina e nos outros dois, que a área ocupada correspondia a 40% e, em ambas as situações, o solvente utilizado foi o hexano. Os experimentos foram realizados conforme definidos na Tabela 4.4:

**Tabela 4.4** - Definição das simulações.

	<i>Simulação 1</i>		<i>Simulação 2</i>		<i>Simulação 3</i>		<i>Simulação 4</i>	
<b>Área de escomento preenchido por parafina</b>	18%		18%		40%		40%	
<b>Diâmetro da tubulação (in)</b>	2 SCH 40	6 SCH 40	2 SCH 40	6 SCH 40	2 SCH 40	6 SCH 40	2 SCH 40	6 SCH 40
<b>Espessura da parafina (mm)</b>	2,77	8,13	2,77	8,13	11,87	34,85	11,87	34,85
<b>Comprimento (m)</b>	1		50		1		50	
<b>Temperatura externa da parede (K)</b>	298,15		298,15		298,15		298,15	
<b>Temperatura de entrada (K)</b>	323,15		323,15		323,15		323,15	
<b>Vazão (m<sup>3</sup>/h)</b>	0,07		0,07		0,07		0,07	

**Tabela 4.5** - Comparação do modelo proposto com o simulador comercial nas condições impostas para o experimento 1, com o hexano como solvente.

<i>Comprimento (m)</i>	<i>Diâmetro de 2 in SCH 40</i>			<i>Diâmetro de 6 in SCH 40</i>		
	<b>Distribuição de temperatura</b>			<b>Distribuição de temperatura</b>		
	<b>Hysys</b>	<b>Modelo proposto</b>	<b>Divergência (%)</b>	<b>Hysys</b>	<b>Modelo proposto</b>	<b>Divergência (%)</b>
<b>0,000</b>	323,15	323,15	0,00	323,15	323,15	0,00
<b>0,067</b>	322,27	322,97	0,22	322,35	322,55	0,06
<b>0,133</b>	321,41	322,66	0,39	321,57	321,56	0,00
<b>0,200</b>	320,58	322,24	0,52	320,81	320,34	0,15
<b>0,267</b>	319,79	321,73	0,61	320,08	319,00	0,34
<b>0,333</b>	319,01	321,15	0,67	319,37	317,59	0,56
<b>0,400</b>	318,27	320,52	0,71	318,68	316,18	0,78
<b>0,467</b>	317,55	319,85	0,72	318,02	314,80	1,01
<b>0,533</b>	316,85	319,16	0,73	317,37	313,42	1,24
<b>0,600</b>	316,18	318,44	0,72	316,74	312,14	1,45
<b>0,667</b>	315,53	317,72	0,69	316,14	310,93	1,65
<b>0,733</b>	314,91	317,00	0,66	315,55	309,80	1,82
<b>0,800</b>	314,30	316,27	0,63	314,98	308,75	1,98
<b>0,867</b>	313,72	315,56	0,59	314,43	307,78	2,12
<b>0,933</b>	313,15	314,86	0,54	313,89	306,88	2,23
<b>1,000</b>	312,61	314,12	0,48	313,38	306,07	2,33

**Tabela 4.6** - Comparação do modelo proposto com o simulador comercial nas condições impostas para o experimento 2, com o hexano como solvente.

<i>Comprimento (m)</i>	<i>Diâmetro de 2 in SCH 40</i>			<i>Diâmetro de 6 in SCH 40</i>		
	<b>Distribuição de temperatura</b>			<b>Distribuição de temperatura</b>		
	<b>Hysys</b>	<b>Modelo proposto</b>	<b>Divergência (%)</b>	<b>Hysys</b>	<b>Modelo proposto</b>	<b>Divergência (%)</b>
<b>0,00</b>	323,15	323,15	0,00	323,15	323,15	0,00
<b>3,33</b>	302,09	306,88	1,58	302,84	303,22	0,12
<b>6,67</b>	298,74	300,64	0,64	298,99	298,98	0,00
<b>10,00</b>	298,24	298,83	0,20	298,30	298,29	0,00
<b>13,33</b>	298,16	298,34	0,06	298,18	298,18	0,00
<b>16,67</b>	298,15	298,21	0,02	298,15	298,17	0,00
<b>20,00</b>	298,15	298,18	0,01	298,15	298,16	0,00
<b>23,33</b>	298,15	298,17	0,01	298,15	298,16	0,00
<b>26,67</b>	298,15	298,16	0,00	298,15	298,16	0,00
<b>30,00</b>	298,15	298,16	0,00	298,15	298,16	0,00
<b>33,33</b>	298,15	298,16	0,00	298,15	298,16	0,00
<b>36,67</b>	298,15	298,16	0,00	298,15	298,16	0,00
<b>40,00</b>	298,15	298,16	0,00	298,15	298,16	0,00
<b>43,33</b>	298,15	298,16	0,00	298,15	298,16	0,00
<b>46,67</b>	298,15	298,16	0,00	298,15	298,16	0,00
<b>50,00</b>	298,15	298,16	0,00	298,15	298,16	0,00

**Tabela 4.7** - Comparação do modelo proposto com o simulador comercial nas condições impostas para o experimento 3, com o hexano como solvente.

<i>Comprimento</i>	<i>Diâmetro de 2 in SCH 40</i>			<i>Diâmetro de 6 in SCH 40</i>		
	<b>Distribuição de temperatura</b>			<b>Distribuição de temperatura</b>		
	<b>Hysys</b>	<b>Modelo proposto</b>	<b>Divergência (%)</b>	<b>Hysys</b>	<b>Modelo proposto</b>	<b>Divergência (%)</b>
<b>0,000</b>	323,15	323,15	0,00	323,15	323,15	0,00
<b>0,067</b>	322,98	323,05	0,02	322,99	323,03	0,01
<b>0,133</b>	322,80	322,88	0,02	322,83	322,83	0,00
<b>0,200</b>	322,63	322,65	0,00	322,67	322,55	0,04
<b>0,267</b>	322,46	322,34	0,04	322,51	322,18	0,10
<b>0,333</b>	322,30	322,00	0,09	322,35	321,77	0,18
<b>0,400</b>	322,13	321,63	0,16	322,19	321,32	0,27
<b>0,467</b>	321,96	321,22	0,23	322,04	320,84	0,37
<b>0,533</b>	321,80	320,79	0,31	321,88	320,32	0,48
<b>0,600</b>	321,63	320,34	0,40	321,73	319,78	0,60
<b>0,667</b>	321,47	319,88	0,49	321,57	319,23	0,73
<b>0,733</b>	321,31	319,41	0,59	321,42	318,66	0,86
<b>0,800</b>	321,15	318,93	0,69	321,27	317,96	1,03
<b>0,867</b>	320,99	318,31	0,84	321,12	317,34	1,18
<b>0,933</b>	320,83	317,78	0,95	320,97	316,71	1,33
<b>1,000</b>	320,67	317,26	1,06	320,82	316,08	1,48

**Tabela 4.8** - Comparação do modelo proposto com o simulador comercial nas condições impostas para o experimento 4, com o hexano como solvente.

<i>Comprimento</i>	<i>Diâmetro de 2 in SCH 40</i>			<i>Diâmetro de 6 in SCH 40</i>		
	<b>Distribuição de temperatura</b>			<b>Distribuição de temperatura</b>		
	<b>Hysys</b>	<b>Modelo proposto</b>	<b>Divergência (%)</b>	<b>Hysys</b>	<b>Modelo proposto</b>	<b>Divergência (%)</b>
<b>0,00</b>	323,15	323,15	0,00	323,15	323,15	0,00
<b>3,33</b>	315,74	308,83	2,19	316,14	308,83	2,31
<b>6,67</b>	310,45	301,57	2,86	311,03	301,57	<b>3,04</b>
<b>10,00</b>	306,72	299,28	2,42	307,34	299,28	2,62
<b>13,33</b>	304,10	298,65	1,79	304,68	298,65	1,98
<b>16,67</b>	302,28	298,48	1,26	302,79	298,48	1,42
<b>20,00</b>	301,01	298,44	0,85	301,44	298,44	0,99
<b>23,33</b>	300,13	298,43	0,57	300,48	298,43	0,68
<b>26,67</b>	299,52	298,43	0,36	299,80	298,43	0,46
<b>30,00</b>	299,09	298,43	0,22	299,32	298,43	0,30
<b>33,33</b>	298,80	298,43	0,13	298,98	298,43	0,18
<b>36,67</b>	298,60	298,43	0,06	298,73	298,43	0,10
<b>40,00</b>	298,46	298,43	0,01	298,56	298,43	0,05
<b>43,33</b>	298,36	298,43	0,02	298,44	298,43	0,01
<b>46,67</b>	298,30	298,43	0,04	298,36	298,43	0,02
<b>50,00</b>	298,25	298,43	0,06	298,29	298,43	0,04

Os resultados apresentados nas Tabelas 4.5, 4.6, 4.7 e 4.8 mostram que os valores encontrados pelo modelo empregado para a temperatura divergem na ordem máxima de 3%, mas a grande predominância de divergência encontra-se abaixo de 1,5% em relação aos valores obtidos através do simulador comercial. Estes valores mostram que o modelo proposto pode ser utilizado como base dos cálculos da temperatura dentro da tubulação.

#### 4.2.4 Conclusões

A validação da rotina proposta para o coeficiente de atividade, e dos modelos empregados na determinação da fração de parafina no equilíbrio e da temperatura de operação são imprescindíveis para que se tenha uma boa coerência no processo de solubilização da parafina.

De acordo com os resultados obtidos, nos itens 4.2.1 a 4.2.3, tanto os modelos apresentados, quanto as rotinas empregadas se revelaram adequados e com grande confiabilidade na determinação dos parâmetros a serem utilizados nas rotinas de cálculos da metodologia proposta no presente trabalho.



### 4.3 Resultados simulados

Nessa seção são apresentados os resultados gerados a partir das modelagens proposta na seção 4.1 e validadas na seção 4.2, através de sua implantação em um ambiente de desenvolvimento VBA for Excel<sup>®</sup>. Essa seção encontra-se dividida em duas partes, onde na primeira é apresentado o ambiente do simulador desenvolvido neste trabalho. Na segunda e ultima parte, são apresentados os resultados referentes à solubilização da parafina em dutos circulares, sob a influência dos parâmetros: comprimento da tubulação, raio da tubulação, tipo de solvente, temperatura de entrada do solvente na tubulação e temperatura externa.

#### 4.3.1 Simulador

O simulador desenvolvido apresenta interface gráfica do VBA for Excel<sup>®</sup>, onde as rotinas e os modelos propostos são chamados através de uma interface amigável, pelo usuário.

As janelas de trabalho do simulador de solubilização da parafina são apresentadas nas Figuras 4.8, 4.9 e 4.10. Na Figura 4.8 é apresentada a janela "Dados de Entrada" e, nessa etapa é feito a inclusão de dados pelo usuário, referentes ao solvente, à tubulação e à parafina depositada. Já na Figura 4.9 é apresentada a Janela "Dados de Equilíbrio", e nesse momento o usuário faz a escolha de como serão obtidos os dados de equilíbrio, se através de dados experimentais ou pela contribuição de grupos. Na Figura 4.10, na janela "Dados do Cálculo", o usuário irá inserir o tempo de cálculo.

Após a inserção dos dados, deve ser pressionado o botão **calcular**, mostrado na Figura 4.10, para que o simulador realize os cálculos da massa solubilizada, do perfil de temperatura e do perfil da fração molar. Após a realização da simulação, aparecerá uma tela como apresentada na Figura 4.11, onde o usuário escolherá a forma de como serão armazenados os dados, se no formato .TXT ou .XLS.

**Figura 4.8** - Tela "Dados de Entrada" do Simulador.

SOLUBILIZAÇÃO DA PARAFINA EM TUBOS CIRCULARES EM REGIME LAMINAR

DADOS DE ENTRADA | DADOS DE EQUILIBRIO | DADOS DO CALCULO

**DADOS DE ENTRADA**

TEMPERATURA DE ENTRADA DO FLUÍDO (K)

TEMPERATURA AMBIENTE (K)

NOME DO SOLVENTE

VAZÃO DO SOLVENTE (m<sup>3</sup>/h)

VISCOSIDADE DO SOLVENTE (cP)

DENSIDADE DO SOLVENTE (kg/m<sup>3</sup>)

CONDUTIVIDADE DO SOLVENTE (W/m.K)

CAPACIDADE CALORIFICA DO SOLVENTE (KJ/Kg.K)

**DADOS DA TUBULAÇÃO**

COMPRIMENTO DA TUBULAÇÃO (m)

DIÂMETRO DA TUBULAÇÃO (mm)

ESPESSURA DA TUBULAÇÃO (mm)

CONDUTIVIDADE DO METAL (W/m.K)

**DADOS DA PARAFINA**

DENSIDADE MÉDIA DA PARAFINA(kg/m<sup>3</sup>)

ESPESSURA DA PARAFINA (mm)

CONDUTIVIDADE DA PARAFINA (W/m.K)

**Figura 4.9** - Tela "Dados de Equilíbrio" do Simulador.

SOLUBILIZAÇÃO DA PARAFINA EM TUBOS CIRCULARES EM REGIME LAMINAR

DADOS DE ENTRADA | DADOS DE EQUILIBRIO | DADOS DO CALCULO

*COMO SERÁ A ENTRADA DOS DADOS DE EQUILIBRIO, DADOS EXPERIMENTAIS OU CONTRIBUIÇÃO DE GRUPOS*

UTILIZAR DADOS EXPERIMENTAIS

EXPONENCIAL  $X = A * \exp(B * \text{TEMP})$   
 LOGARÍTMICA  $X = A * \ln(\text{TEMP}) + B$   
 LINEAR  $X = A * \text{TEMP} + B$   
 POTÊNCIAL  $X = A * (\text{TEMP})^B$

A  B

POLINOMIAL  
 $X = A * (\text{TEMP})^N + B * (\text{TEMP})^{N-1} + C * (\text{TEMP})^{N-2} + D * (\text{TEMP})^{N-3} + \dots$   
 ORDEM DO POLINÔMIO  ORDEM MÁXIMA IGUAL A 7

A  B  C  D  E  F  G

CONSTANTE

UTILIZAR CONTRIBUIÇÃO DE GRUPOS

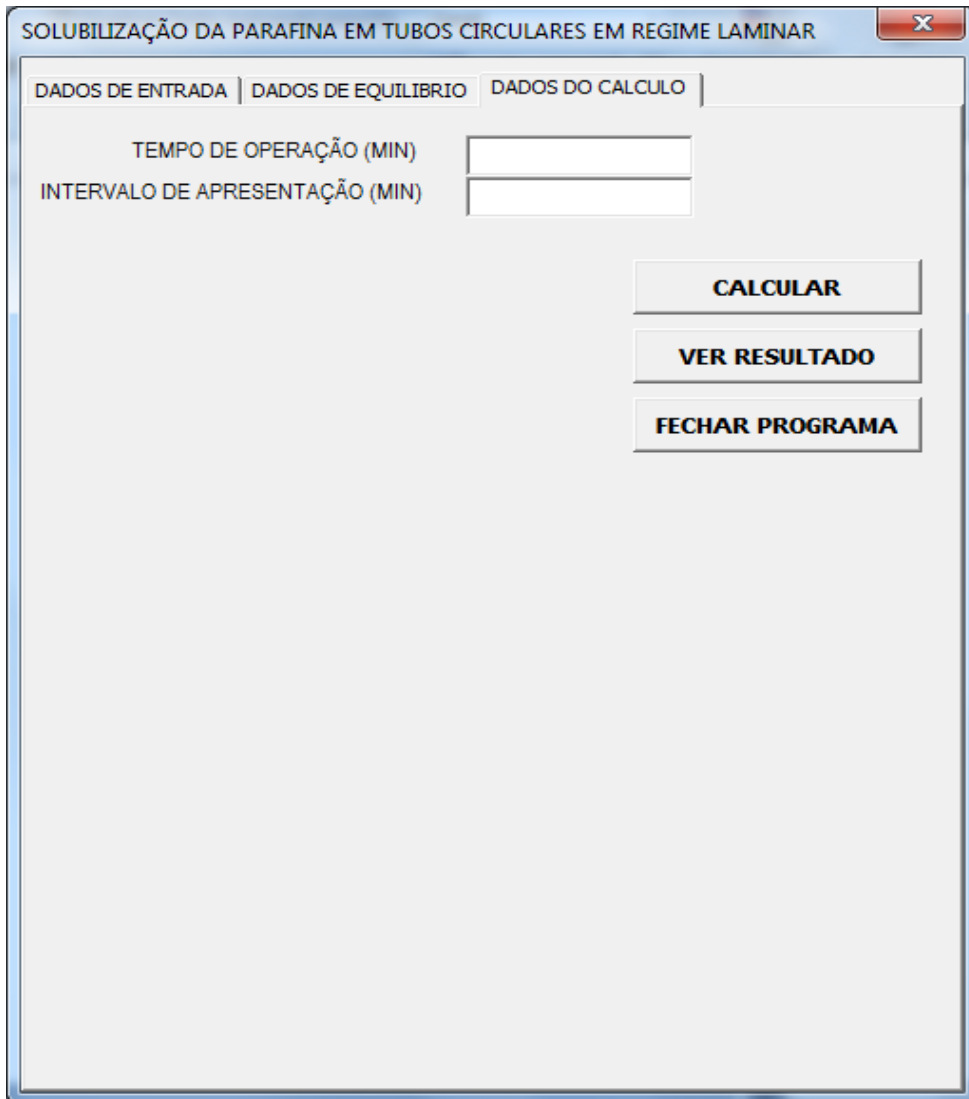
MASSA MOLAR DA PARAFINA

MASSA MOLAR DO SOLVENTE

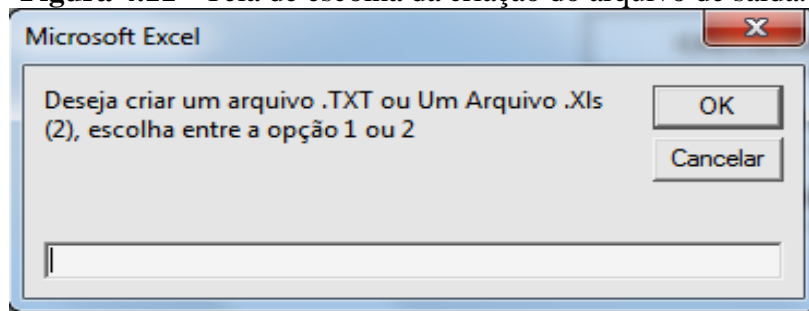
CONTRIBUIÇÃO DOS GRUPOS

	Solvente	Parafina		Solvente	Parafina
<input type="text"/>	<input type="text"/>	<input type="text"/>	<input type="text"/>	<input type="text"/>	<input type="text"/>
<input type="text"/>	<input type="text"/>	<input type="text"/>	<input type="text"/>	<input type="text"/>	<input type="text"/>
<input type="text"/>	<input type="text"/>	<input type="text"/>	<input type="text"/>	<input type="text"/>	<input type="text"/>
<input type="text"/>	<input type="text"/>	<input type="text"/>	<input type="text"/>	<input type="text"/>	<input type="text"/>
<input type="text"/>	<input type="text"/>	<input type="text"/>	<input type="text"/>	<input type="text"/>	<input type="text"/>

**Figura 4.10** - Tela "Dados do calculo" do simulador.



**Figura 4.11** - Tela de escolha da criação do arquivo de saída.



O simulador pode ser utilizado em qualquer computador, desde que tenha o Excel<sup>®</sup> instalado.

### 4.3.2 Simulações da solubilização da parafina em dutos

As simulações apresentadas a seguir, tem como intuito avaliar o processo de solubilização da parafina em tubulações circulares, sob a variação de alguns parâmetros (comprimento da tubulação, raio da tubulação, tipo de solvente, temperatura de entrada do solvente e temperatura da parede externa da tubulação). Esses parâmetros são importantes quando se pretende analisar o tempo e a quantidade de solvente a ser utilizado na completa solubilização da parafina. Nesse estudo, foi observado o perfil de temperatura e o perfil da solubilização da parafina.

Na Tabela 4.9 são apresentadas as propriedades físico-químicas dos solventes utilizados nas simulações. Para os valores de condutividade e capacidade calorífica do querosene, foi utilizada uma fórmula molecular média, visto que esse composto é formado por uma mistura complexa de hidrocarbonetos, conforme Szklo A. S. e Uller V. C. (2008). A fórmula molecular utilizada foi  $C_{13}H_{28}$ .

Tabela 4.9 - Propriedades físico-química dos solventes hexano e querosene utilizados nas simulações.

<i>Parâmetros dos Solventes</i>		
	<b>Hexano</b>	<b>Querosene</b>
<b>Massa Molecular (g/mol)</b>	86,17	184
<b>Viscosidade (cP)</b>	0,238	2,25
<b>Massa específica (kg/m<sup>3</sup>)</b>	633,36	800
<b>Condutividade (W/m.K)</b>	0,1074	0,1341
<b>Capacidade Calorífica (kJ/kg.K)</b>	2,316	2,125

Fonte: Banco de dados do simulador Hysys V.3.0.1 (Build 4602) da Hyprotech LTd.

#### 4.3.2.1 Variação do comprimento da tubulação

Foram realizadas duas simulações, com intuito de avaliar a influência do comprimento da tubulação no processo de solubilização. O diâmetro da tubulação foi mantido constante e igual a 4 in SCH 40, com condutividade térmica fixada em 48 W/m.K, e o comprimento de 10 m e o outro de 50 m; em ambas situações o solvente utilizado foi o hexano.

Os parâmetros utilizados nas simulações são apresentados na Tabela 4.10.

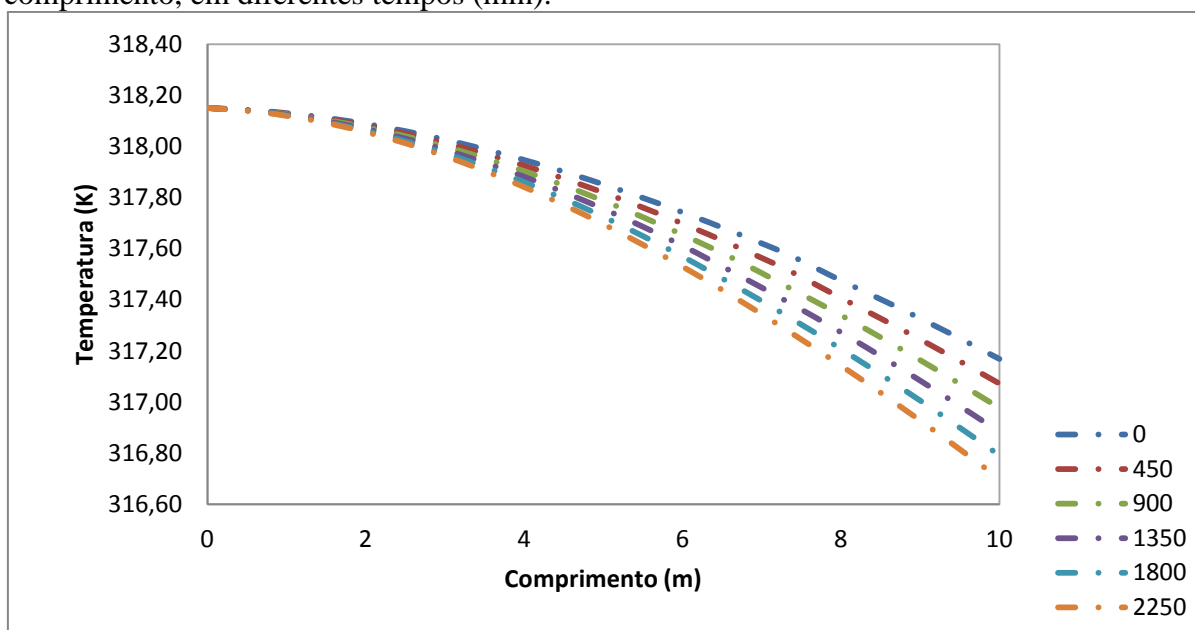
Tabela 4.10 - Parâmetros utilizados nas simulações.

<i>Parâmetros</i>	<i>Simulação 1 e 2</i>
<b>Temperatura de entrada (K)</b>	318,15
<b>Temperatura ambiente (K)</b>	298,15
<b>Tipo de Solvente</b>	Hexano
<b>Vazão (m<sup>3</sup>/h)</b>	0,21
<b>Massa molar da parafina (g/mol)</b>	394
<b>Tempo de operação (min)</b>	2250
<b>Intervalo de apresentação do perfil (min)</b>	450

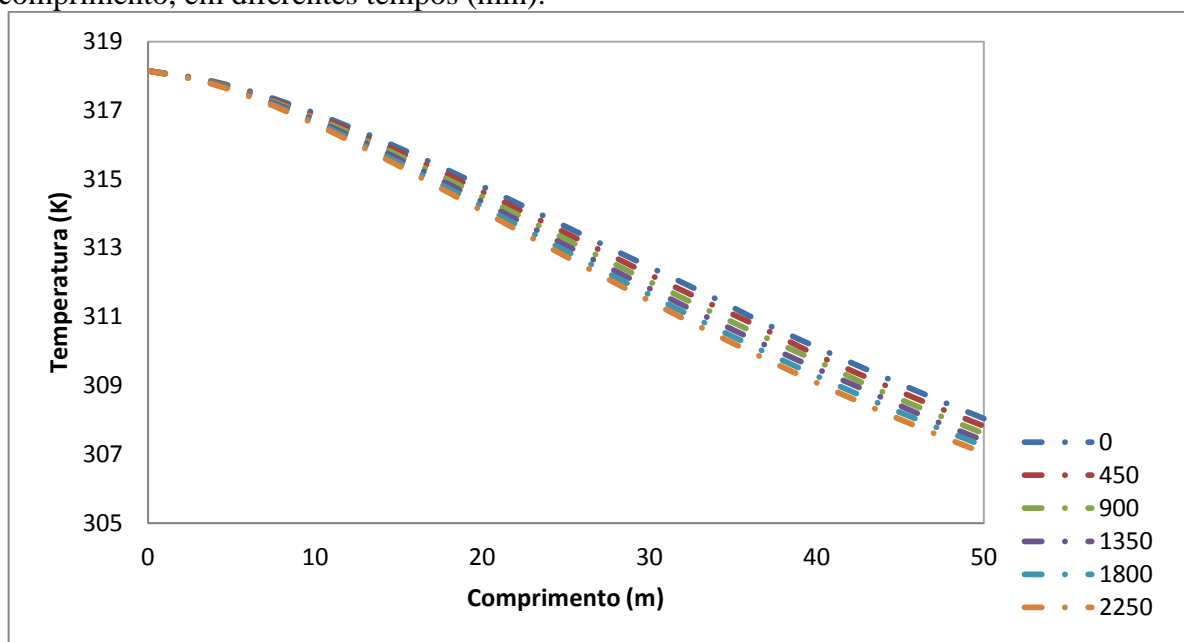
À medida que o comprimento da tubulação aumenta, é esperado que a temperatura do solvente que ali escoar sofra um resfriamento gradual e progressivo, visto que o solvente acaba ficando mais tempo dentro da tubulação, provocando uma maior troca térmica. Como a fração da parafina solubilizada na parede da tubulação possui uma relação direta com a temperatura, quanto mais frio o solvente estiver, menos parafina é solubilizada nele.

As figura 4.12 e 4.13 apresentam os perfis da temperatura média encontrada na tubulação em diferentes tempos.

**Figura 4.12** - Perfil da temperatura média ao longo de uma tubulação de 10 m de comprimento, em diferentes tempos (min).



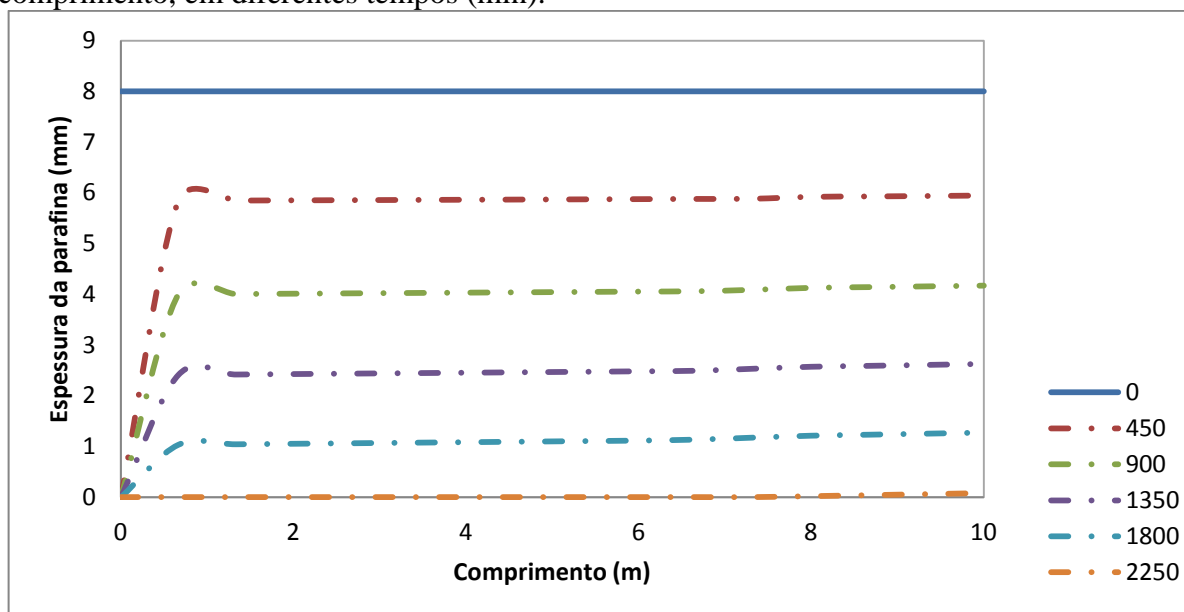
**Figura 4.13** - Perfil da temperatura média ao longo de uma tubulação de 50 m de comprimento, em diferentes tempos (min).



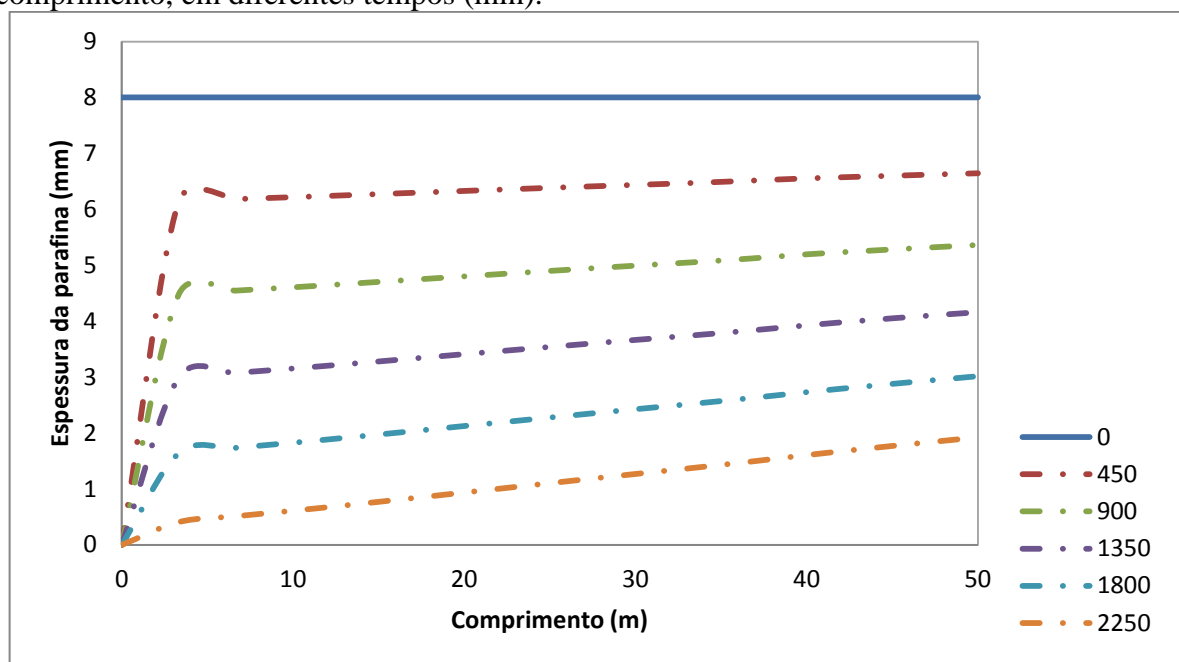
Os perfis de temperatura das duas simulações, representados pelas Figuras 4.12 e 4.13, mostram que quanto mais comprida a tubulação, maior o resfriamento do solvente dentro dela. Este fato é coerente, pois quanto maior o comprimento maior a perda térmica para o meio ambiente, diminuindo assim a temperatura do solvente.

As Figuras 4.14 e 4.15 apresentam o perfil de espessura da parafina nos dutos durante as simulações.

**Figura 4.14** - Perfil da espessura da parafina ao longo de uma tubulação de 10 m de comprimento, em diferentes tempos (min).



**Figura 4.15** - Perfil da espessura da parafina ao longo de uma tubulação de 50 m de comprimento, em diferentes tempos (min).



Como a temperatura na interface parafina/solvente tende a diminuir ao longo da tubulação, é de se esperar que a fração da parafina em equilíbrio ao longo da tubulação também diminua, dificultando a sua solubilização.

Na Figura 4.14, pode-se observar que ocorreu a completa solubilização após 2250 min. Porém na tubulação de maior comprimento, Figura 4.15, para o mesmo tempo de operação, pode-se observar que nos dez primeiros metros da tubulação, ocorre praticamente uma completa solubilização da parafina e que nos comprimentos finais essa solubilização tende a diminuir

#### 4.3.2.2 Variação do raio da tubulação

Foram realizadas duas simulações, com intuito de avaliar a influência do raio da tubulação no processo de solubilização. Neste caso as simulações foram realizadas com tubulação de 10 m de comprimento, com condutividade térmica de 48 W/m.K, sendo uma com diâmetro de 4 in SCH 40 e outro de 2 in SCH 40, onde em ambas situações o solvente utilizado foi o hexano. Os parâmetros utilizados nas simulações são apresentados na Tabela 4.11.

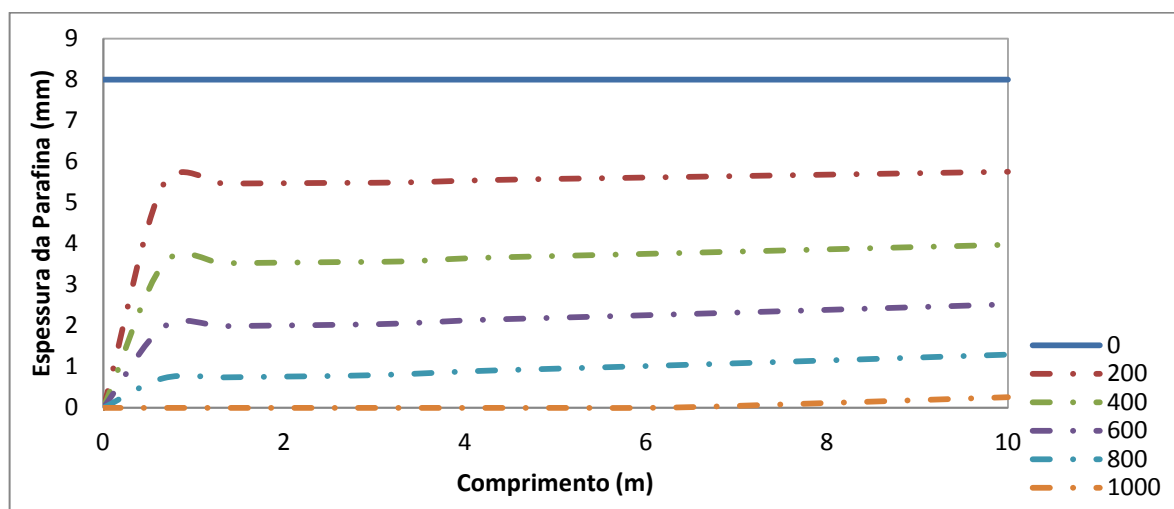


Tabela 4.11 - Parâmetros utilizados nas simulações.

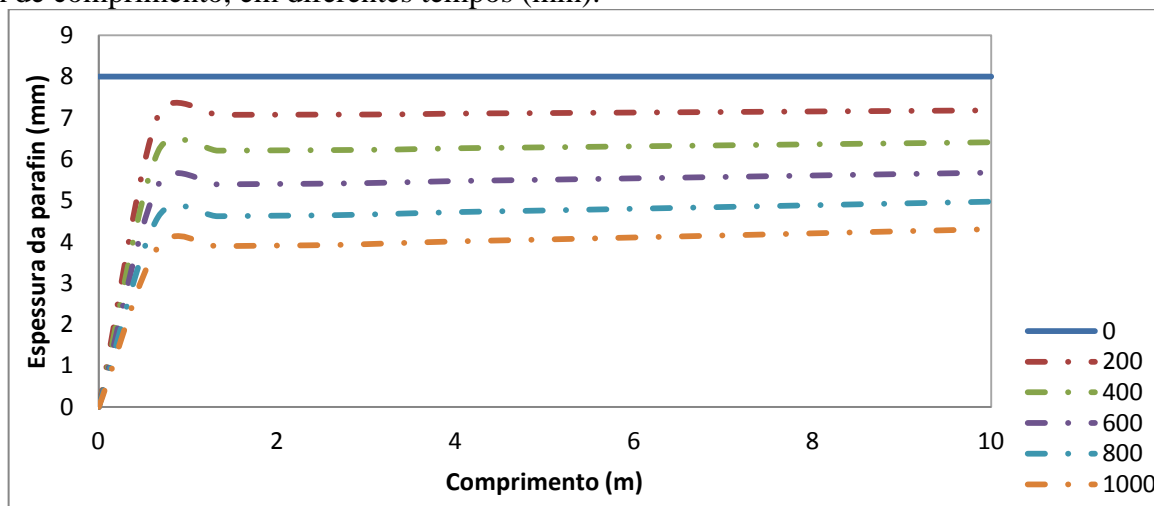
<i>Parâmetros</i>	<i>Simulação 1 e 2</i>
<b>Temperatura de entrada (K)</b>	318,15
<b>Temperatura ambiente (K)</b>	298,15
<b>Tipo de Solvente</b>	Hexano
<b>Vazão (m<sup>3</sup>/h)</b>	0,10
<b>Massa molar da parafina</b>	394
<b>Tempo de operação (min)</b>	1000
<b>Intervalo de apresentação do perfil (min)</b>	200

As Figuras 4.16 e 4.17 apresentam os perfis da espessura da parafina dos dutos de diâmetros 2 in SCH 40 e 4 in SCH 40, respectivamente, enquanto que as figuras 4.18 e 4.19, os perfis de temperatura dos respectivos dutos.

**Figura 4.16** - Perfil da espessura da parafina ao longo de uma tubulação de 2 in SCH 40 e 10 m de comprimento, em diferentes tempos (min).

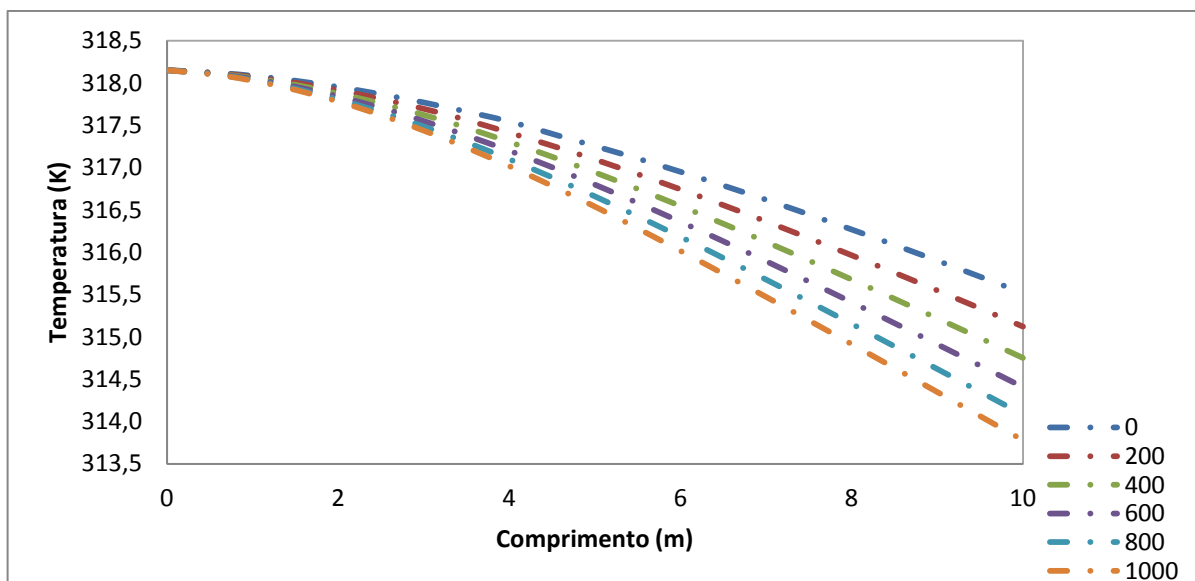


**Figura 4.17** - Perfil da espessura da parafina ao longo de uma tubulação de 4 in SCH 40 e 10 m de comprimento, em diferentes tempos (min).

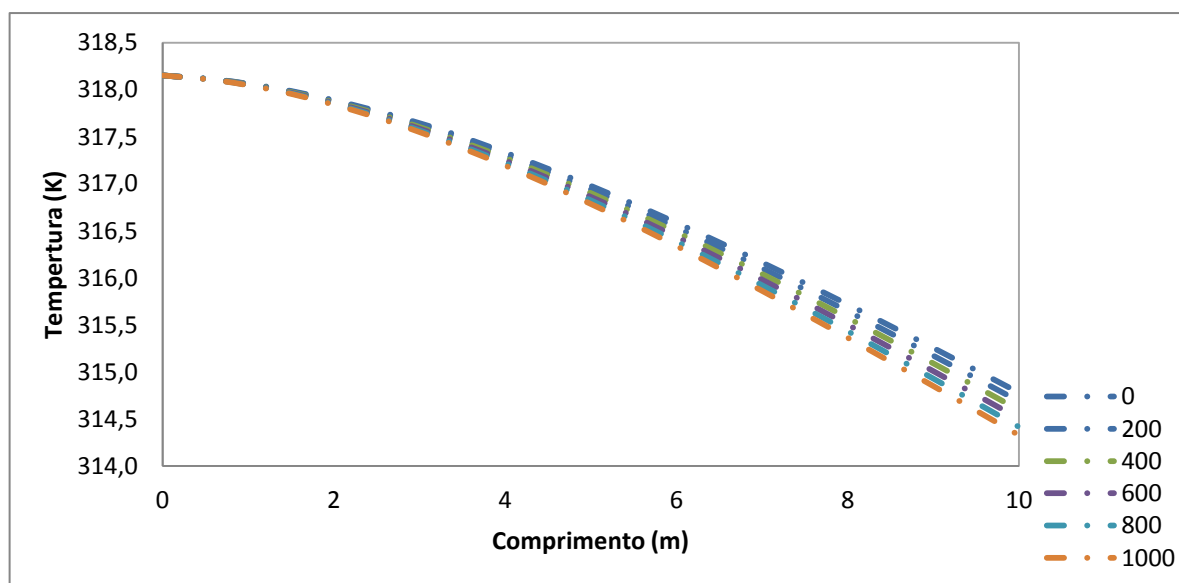


Analisando as Figuras 4.16 e 4.17, pode-se constatar que a solubilização da parafina na tubulação de maior diâmetro apresenta menor eficiência. Contudo era esperado que uma tubulação com o diâmetro duas vezes maior, por gerar uma área interfacial (parafina/solvente) também duas vezes maior, solubilizaria mais parafina. Entretanto como a vazão do solvente é igual em ambas simulações, a velocidade encontrada na tubulação de maior diâmetro é bem menor que a encontrada na de menor diâmetro, influenciando no processo de solubilização. Logo o parâmetro da velocidade tem uma influência bem maior no processo de solubilização que a área de contato.

**Figura 4.18** - Perfil da temperatura média ao longo de uma tubulação de 2 in SCH 40 e 10 de comprimento, em diferentes tempos (min).



**Figura 4.19** - Perfil da temperatura média ao longo de uma tubulação de 4 in SCH 40 e 10 de comprimento, em diferentes tempos (min).



Analisando as Figuras 4.18 e 4.19, pode-se observar que a temperatura reduz de forma mais homogênea na tubulação de maior diâmetro, isto pelo fato dos resultados apresentados nas Figuras 4.16 e 4.17, indicando que a espessura de parafina permanece maior durante o processo que na tubulação menor, promovendo assim um melhor isolamento à perda de temperatura do solvente para o meio.

#### 4.3.2.3 Variação do tipo de solvente empregado

Foram realizados duas simulações, com intuito de avaliar a influência do tipo de solvente no processo de solubilização. Ambas simulações foram realizadas com tubulação de 10 m de comprimento, diâmetro 2 in SCH 40, com condutividade térmica de 48 W/m.K, sendo os solventes hexano e querosene. Os parâmetros utilizados nos experimentos são apresentados na Tabela 4.12.

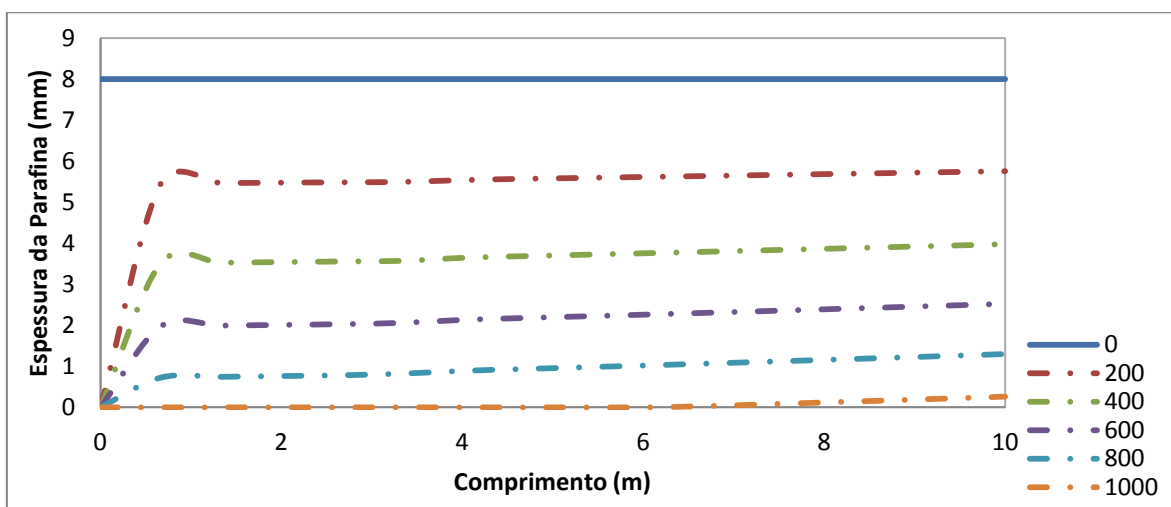
Tabela 4.12 - Parâmetros utilizados nas simulações.

<i>Parâmetros</i>	<i>Simulação 1</i>	<i>Simulação 2</i>
<b>Temperatura de entrada (K)</b>	318,15	
<b>Temperatura ambiente (K)</b>	298,15	
<b>Tipo de Solvente</b>	Hexano	Querosene
<b>Vazão (m<sup>3</sup>/h)</b>	0,10	
<b>Massa molar da parafina</b>	394	
<b>Tempo de operação (min)</b>	1000	
<b>Intervalo de apresentação do perfil (min)</b>	200	

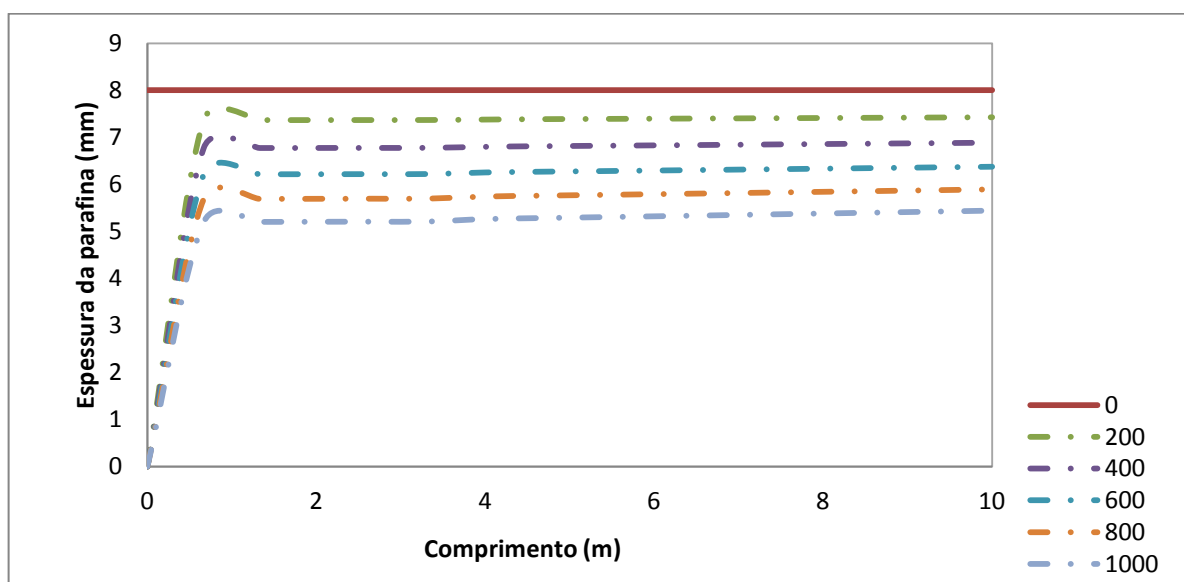
O tipo de solvente empregado no processo de solubilização afeta diretamente na difusividade de um componente (parafina) no seu meio, isto pelo fato de que a difusividade é proporcional à massa molecular do solvente.

As Figuras 4.20 e 4.21 apresentam o perfil da espessura da parafina depositada em tubulações em diferentes tempos, fazendo uso de dois diferentes solventes, o hexano e o querosene, respectivamente.

**Figura 4.20** - Perfil da espessura da parafina ao longo de uma tubulação de 2 in SCH 40 e 10 m de comprimento, com o hexano como solvente em diferentes tempos (min).



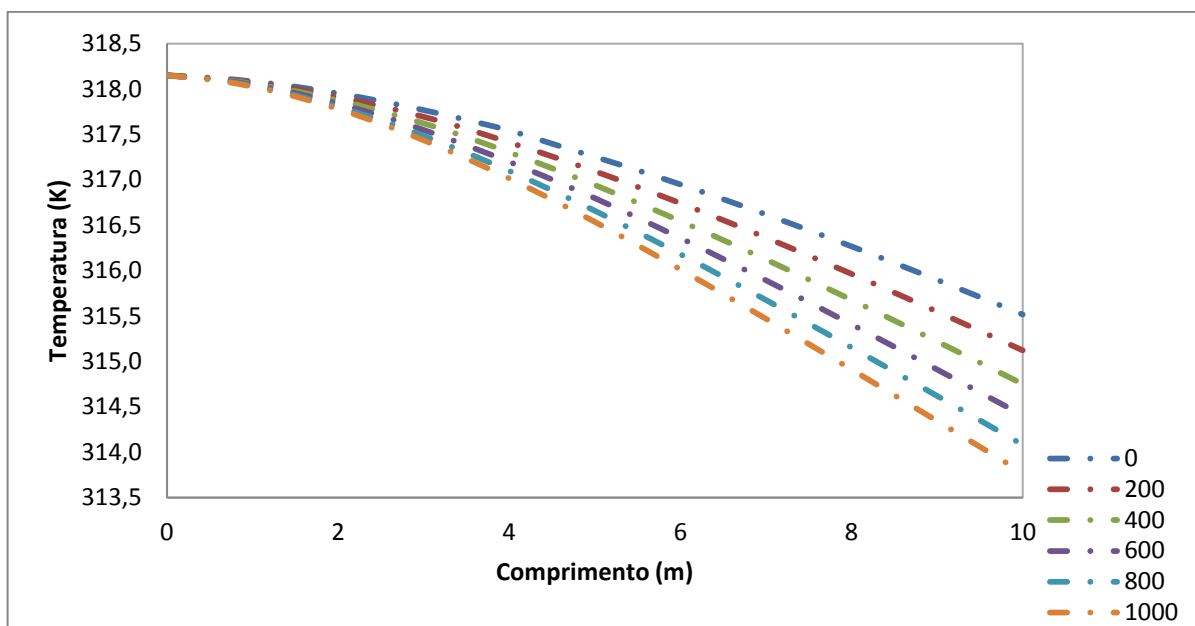
**Figura 4.21** - Perfil da espessura da parafina ao longo de uma tubulação de 2 in SCH 40 e 10 m de comprimento, com o querosene como solvente em diferentes tempos (min).



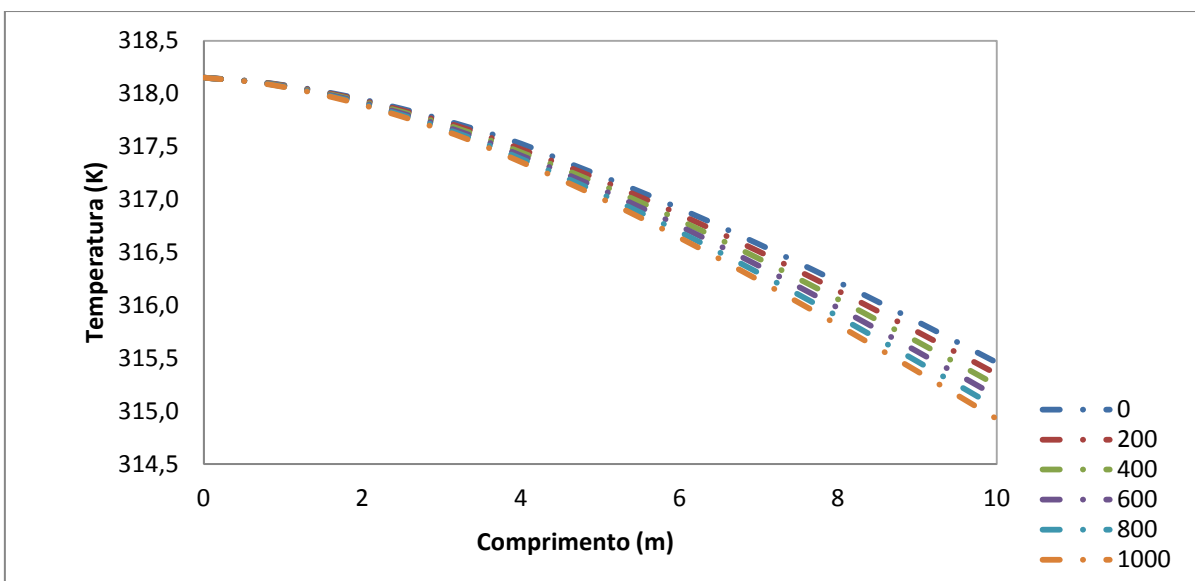
Ao analisar as Figuras 4.20 e 4.21, pode-se constatar o efeito da massa molecular do solvente, pois quanto maior a cadeia carbônica do solvente menor a solubilidade da parafina nele. Esse efeito pode ser explicado pelo impedimento estérico que as moléculas do querosene exercem sobre a parafina, dificultando sua solubilização. Outro fato pode estar relacionado com às relações carbono-carbono dos compostos (soluto e solvente), que remete diretamente à polaridade das cadeias carbônicas. A cadeia apolar do querosene que é maior do que a cadeia apolar do hexano, provoca uma maior repulsão na cadeia apolar da parafina.

O efeito da temperatura durante o processo nestas duas simulações é observado nas Figuras 4.22 e 4.23.

**Figura 4.22** - Perfil da temperatura média ao longo de uma tubulação de 2 in SCH 40 e 10 de comprimento com o hexano como solvente, em diferentes tempos (min).



**Figura 4.23** - Perfil da temperatura média ao longo de uma tubulação de 2 in SCH 40 e 10 de comprimento, com o querosene como solvente, em diferentes tempos (min).



Analisando as Figuras 4.22 e 4.23, pode-se observar que a variação na temperatura ao longo da tubulação durante toda as duas simulações foi de aproximadamente 3 K para o querosene e 4,5 K para o hexano. Esse fato encontra-se relacionado com a maior solubilização da parafina pelo hexano, Figura 4.20, que promove a redução da espessura da parafina, aumentando por conseguinte a perda de calor do solvente para o meio.

#### 4.3.2.4 Variação da temperatura de entrada (alimentação do solvente)

Foram realizadas duas simulações, com intuito de avaliar a influência da temperatura de entrada do solvente, no processo de solubilização da parafina. As simulações foram realizados com tubulação de 10 m de comprimento, diâmetro 2 in SCH 40, com condutividade térmica de 48 W/m.K, sendo uma temperatura de entrada de 318,15 K e a outro a 428,15 K e o solvente, o querosene. Os parâmetros utilizados nas simulações são apresentados na Tabela 4.13.

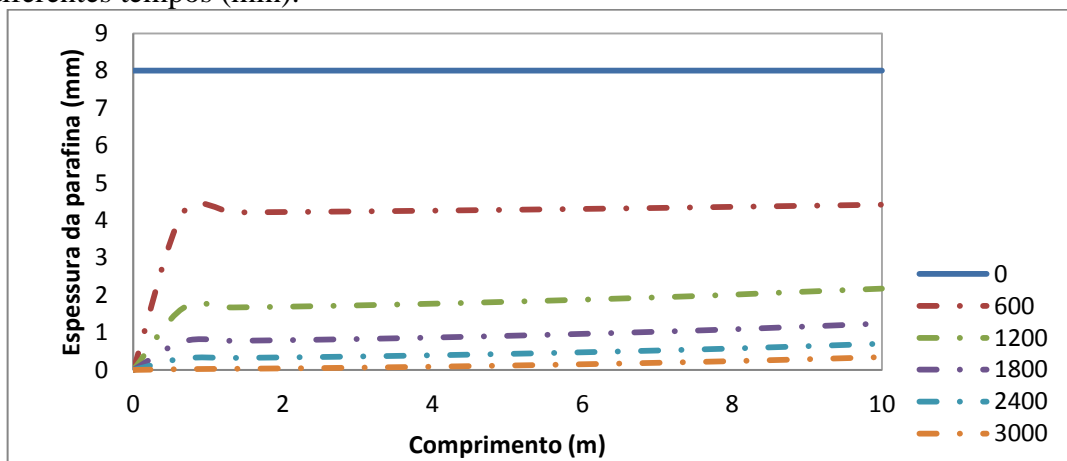
Tabela 4.13- Parâmetros utilizados nas simulações.

<i>Parâmetros</i>	<i>Simulação 1</i>	<i>Simulação 2</i>
<b>Temperatura de entrada (K)</b>	428,15	318,15
<b>Temperatura ambiente (K)</b>	298,15	
<b>Tipo de Solvente</b>	Querosene	
<b>Vazão (m<sup>3</sup>/h)</b>	0,10	
<b>Massa molar da parafina</b>	394	
<b>Tempo de operação (min)</b>	3000	
<b>Intervalo de apresentação do perfil (min)</b>	600	

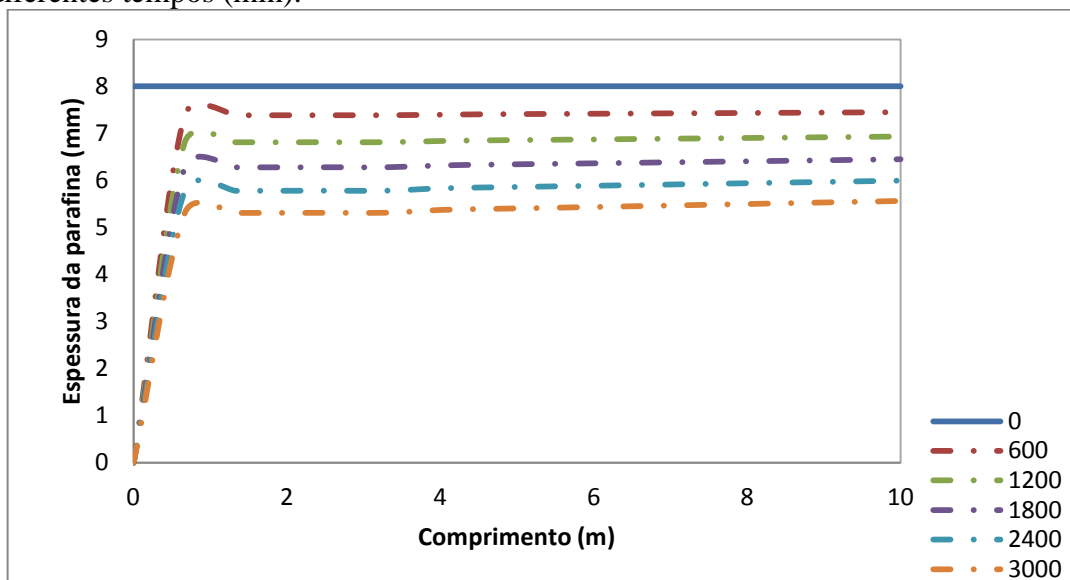
De acordo com experimentos da literatura (Gomes, 2009), a quantidade de parafina solubilizada no solvente é fortemente influenciada pela temperatura do meio. Isso pode ser explicado através das curvas de solubilidade, pois quanto maior é a temperatura na interface sólido-líquido, maior é a fração molar de parafina em equilíbrio no solvente. Esse efeito favorece um maior fluxo mássico da parafina presente na parede da tubulação para o solvente.

As Figuras 4.24 e 4.25 apresentam o perfil da espessura da parafina ao longo de uma tubulação com duas diferentes temperaturas de entrada.

**Figura 4.24** - Perfil da espessura da parafina ao longo de uma tubulação de 2 in SCH 40 e 10 m de comprimento, com o querosene como solvente e temperatura de entrada de 428,15 K, em diferentes tempos (min).



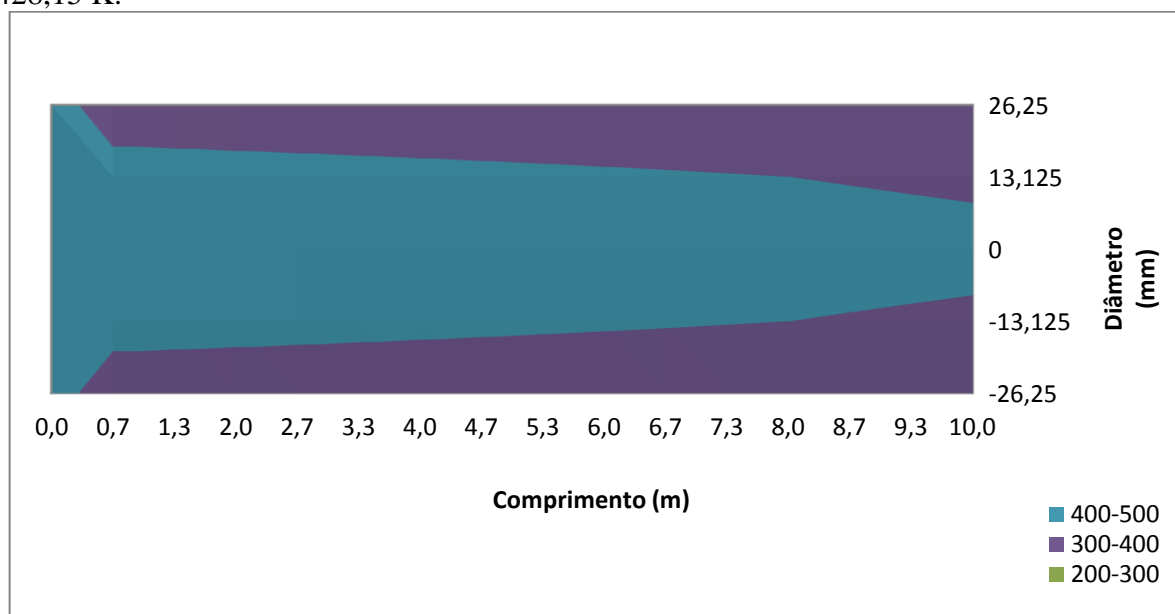
**Figura 4.25** - Perfil da espessura da parafina ao longo de uma tubulação de 2 in SCH 40 e 10 m de comprimento, com o querosene como solvente e temperatura de entrada de 318,15 K, em diferentes tempos (min).



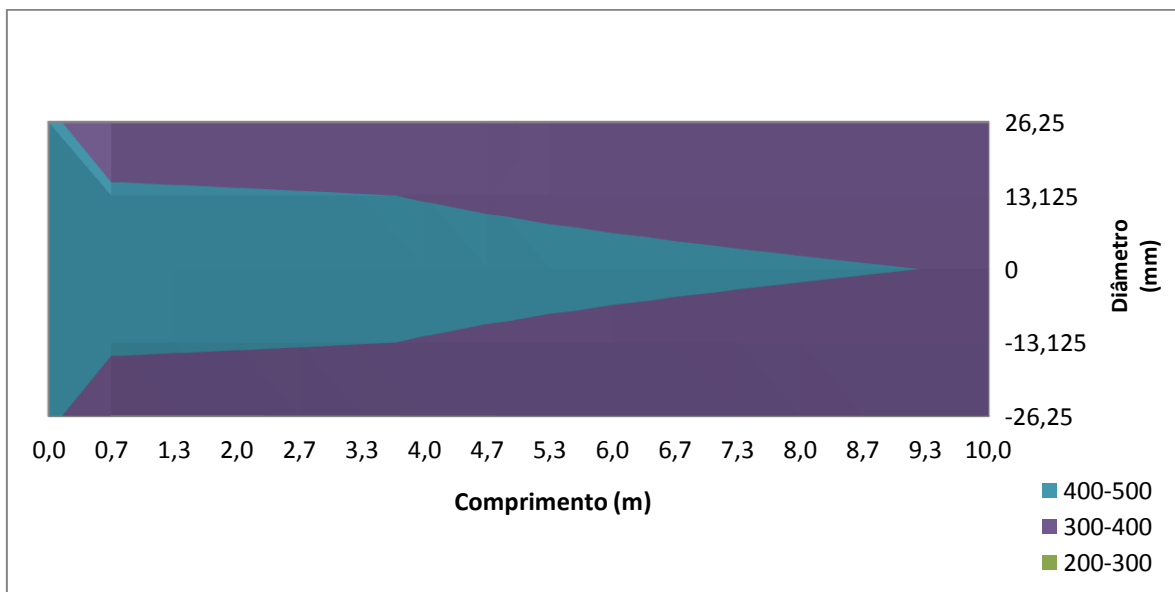
Ao analisar as Figuras 4.24 e 4.25, pode-se observar que para a maior temperatura, à medida que a espessura da parafina depositada na tubulação diminui, o tempo de processo para removê-la também diminui, fato que é esperado por ser a temperatura um parâmetro que aumenta a solubilização da parafina no solvente.

As Figuras 4.26, 4.27, 4.28 e 4.29 mostram o comportamento da temperatura ao longo da simulação para as temperaturas de 428,15 e 318,15 K, respectivamente.

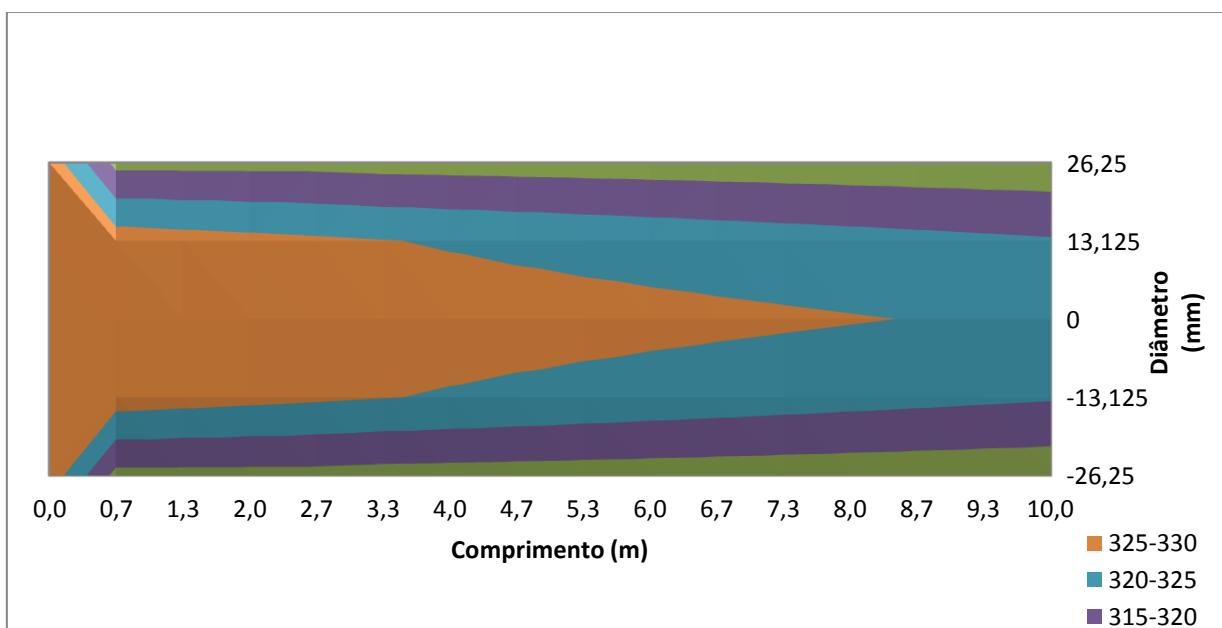
**Figura 4.26** - Perfil inicial da temperatura (tempo igual a 0 min) em uma tubulação de 2 in SCH 40 e 10 m de comprimento, com o querosene como solvente e temperatura de entrada de 428,15 K.



**Figura 4.27** - Perfil final da temperatura (tempo igual a 3000 min) em uma tubulação de 2 in SCH 40 e 10 m de comprimento, com o querosene como solvente e temperatura de entrada de 428,15 K.

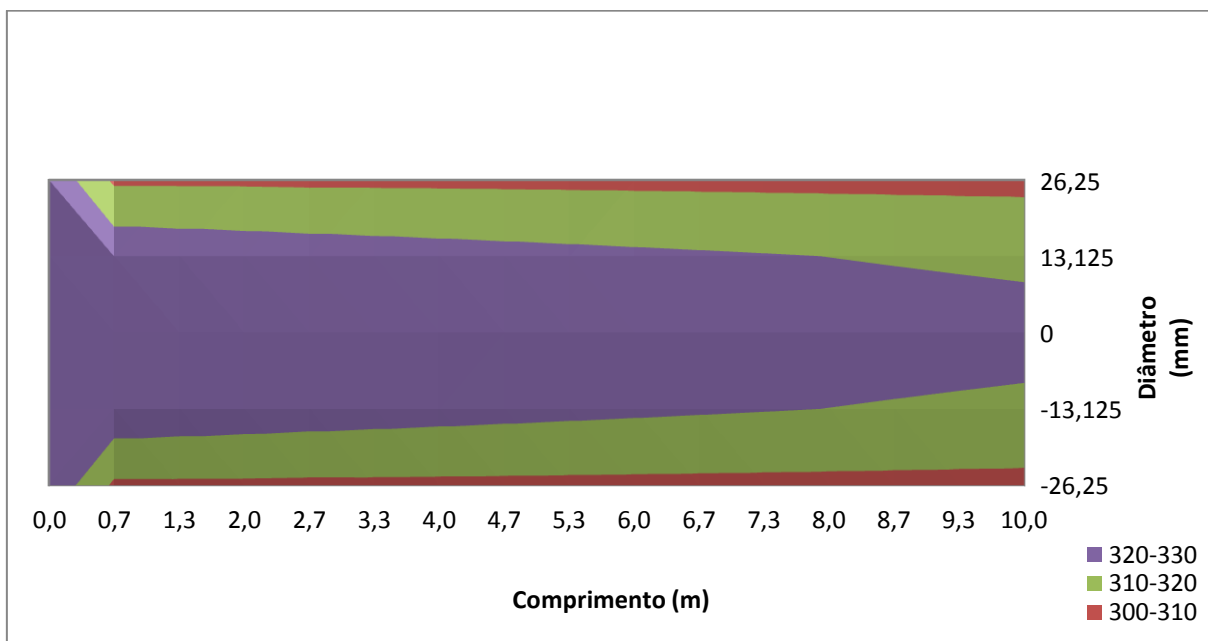


**Figura 4.28** - Perfil inicial da temperatura (tempo igual a 0 min) em uma tubulação de 2 in SCH 40 e 10 m de comprimento, com o querosene como solvente e temperatura de entrada de 318,15 K.





**Figura 4.29** - Perfil final da temperatura (tempo igual a 3000 min) em uma tubulação de 2 in SCH 40 e 10 m de comprimento, com o querosene como solvente e temperatura de entrada de 318,15 K.



Como observado nas Figuras 4.24 e 4.25, a espessura da camada de parafina na tubulação diminui mais rapidamente na simulação a 428,15 K que na simulação a 318,15 K, promovendo assim um resfriamento mais intenso na primeira simulação em relação à segunda, como pode ser visto nas Figuras 4.26, 4.27, 4.28 e 4.29. Porém, mesmo com o resfriamento contínuo sofrido pelo querosene ao longo de toda a tubulação, como apresentado nos perfis de temperatura inicial e final mostrado na Figura 4.26 e 4.27, toda a parafina presente na tubulação pode ser solubilizada após um tempo de operação de 2500 min, como mostrado na simulação.

#### 4.3.2.5 Variação da temperatura externa (variação da temperatura da parede externa da tubulação)

Foram realizadas duas simulações, com intuito de avaliar a influência da temperatura externa no processo de solubilização. Ambas simulações foram realizadas com tubulação de 10 m de comprimento, diâmetro 2 in SCH 40, com condutividade térmica de 48 W/m.K e o solvente hexano. Os parâmetros utilizados nos experimentos estão sendo apresentados na Tabela 4.14.

Tabela 4.14- Parâmetros utilizados nas simulações.

<i>Parâmetros</i>	<i>Simulação 1</i>	<i>Simulação 2</i>
<b>Temperatura de entrada (K)</b>	318,15	
<b>Temperatura ambiente (K)</b>	298,15	310,15
<b>Tipo de Solvente</b>	Hexano	
<b>Vazão (m<sup>3</sup>/h)</b>	0,10	
<b>Massa molar da parafina</b>	394	
<b>Tempo de operação (min)</b>	500	
<b>Intervalo de apresentação do perfil (min)</b>	100	

Da mesma forma que a solubilização da parafina no solvente é influenciada pela temperatura de entrada, item 4.3.2.4, a temperatura externa (na parede externa da tubulação) também influencia, pois uma maior temperatura na parede permitirá uma menor troca térmica entre o solvente e o ambiente. Isso ocorre, devido a temperatura do solvente permanecer maior durante o processo, proporcionando uma maior concentração de parafina solubilizada na parede interna da tubulação. Como consequência, isso proporciona um maior fluxo mássico da parede para o centro de massa do líquido (*bulk* do líquido), visto que a concentração neste é bem menor, favorecendo assim, o processo de solubilização.

As Figuras 4.30 e 4.31 apresentam o perfil de solubilização da parafina ao longo da tubulação em duas diferentes temperaturas da parede externa da tubulação.

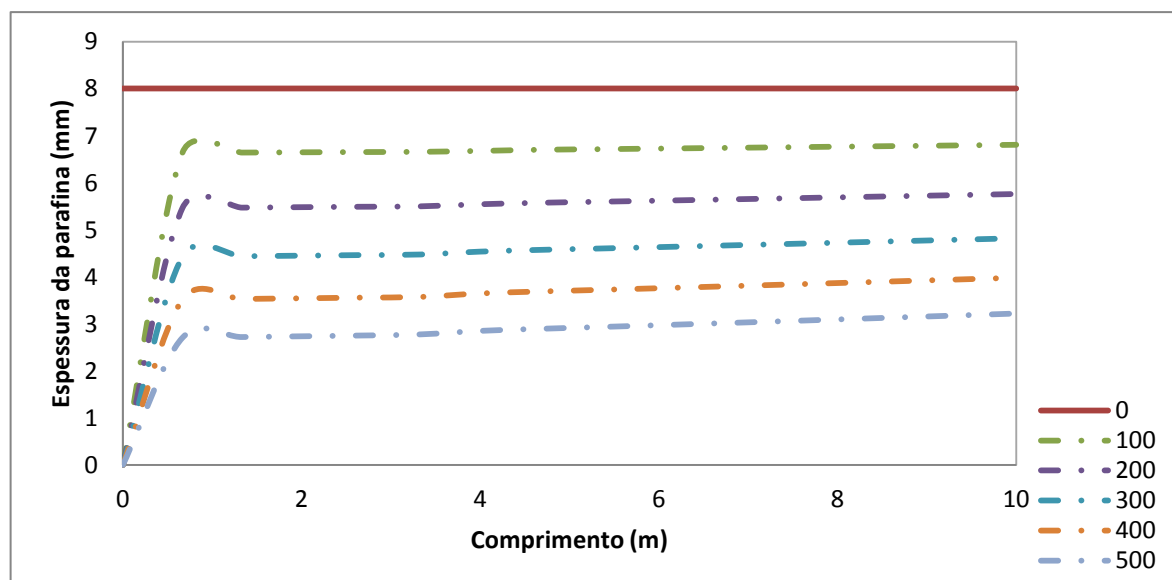


Figura 4.30 - Perfil da solubilização da parafina ao longo de uma tubulação de 2 in SCH 40 e 10 m de comprimento, com o hexano como solvente e temperatura externa de 298,15 K, em diferentes tempos (min).

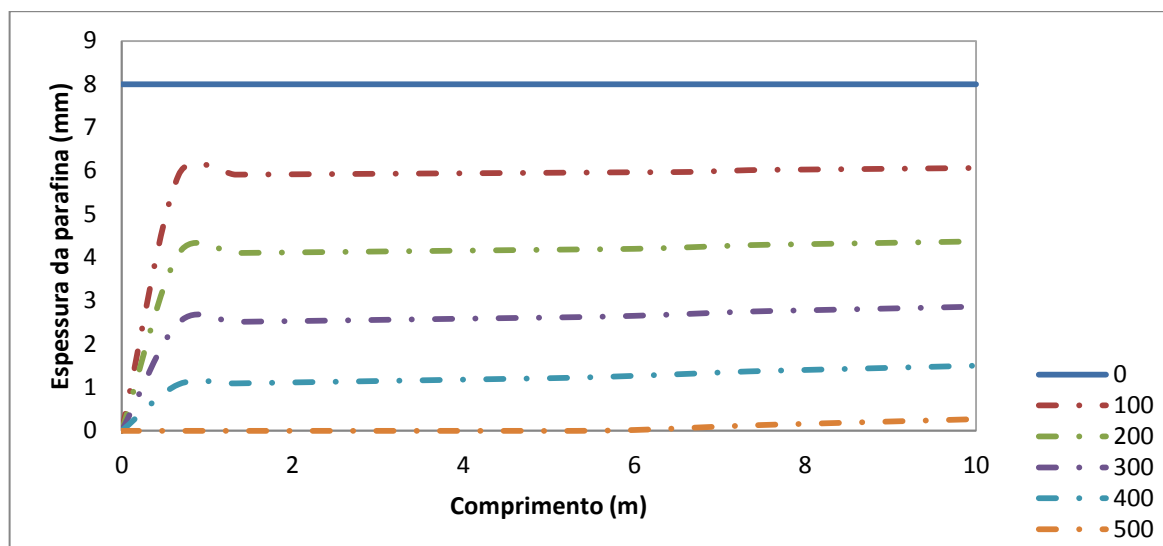


Figura 4.31 - Perfil da solubilização da parafina ao longo de uma tubulação de 2 in SCH 40 e 10 m de comprimento, com o hexano como solvente e temperatura externa de 310,15 K, em diferentes tempos (min).

Ao analisar as Figuras 4.30 e 4.31, pode-se observar o efeito da temperatura externa sobre o processo de solubilização da parafina. Para a maior temperatura na parede externa, 310,15 K, a solubilização da parafina entre os intervalos de tempo analisados também é maior. Como a temperatura da parede externa é maior, o fluxo de calor para o meio externo é menor, mantém a temperatura do solvente mais elevada propiciando assim uma maior eficiência de solubilização da parafina. Este fato pode ser comprovado pelos perfis de temperatura apresentados nas Figuras 4.32 a 4.35.

Figura 4.32 - Perfil inicial da temperatura (tempo igual a 0 min) em uma tubulação de 2 in SCH 40 e 10 m de comprimento, com o hexano como solvente e temperatura externa de 298,15 K.

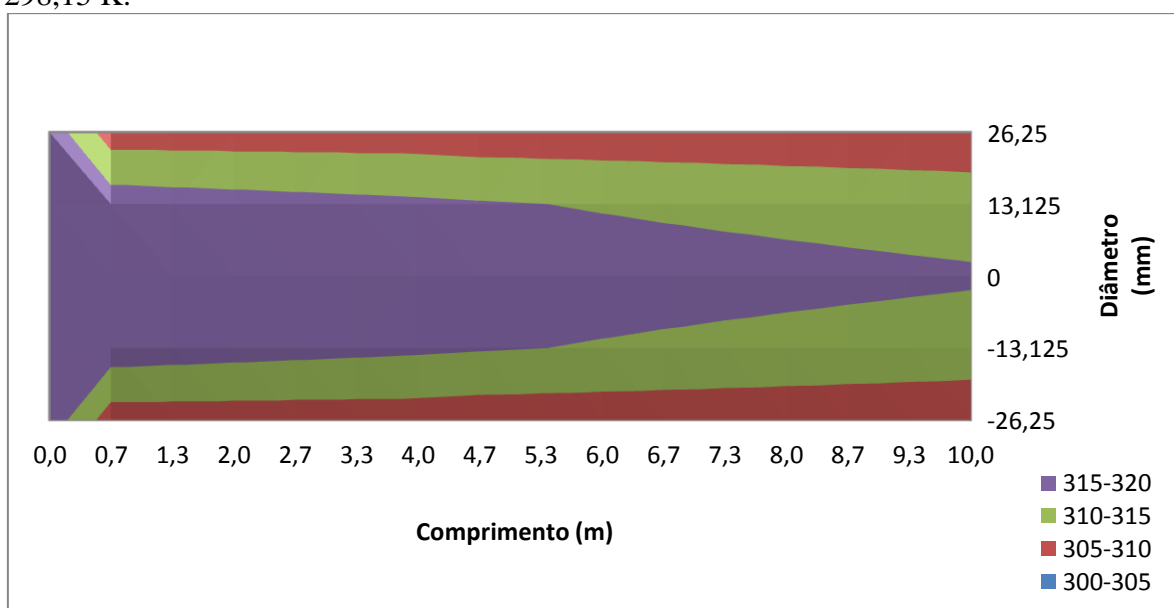


Figura 4.33 - Perfil final da temperatura (tempo igual a 400 min) em uma tubulação de 2 in SCH 40 e 10 m de comprimento, com o hexano como solvente e temperatura externa de 298,15 K.

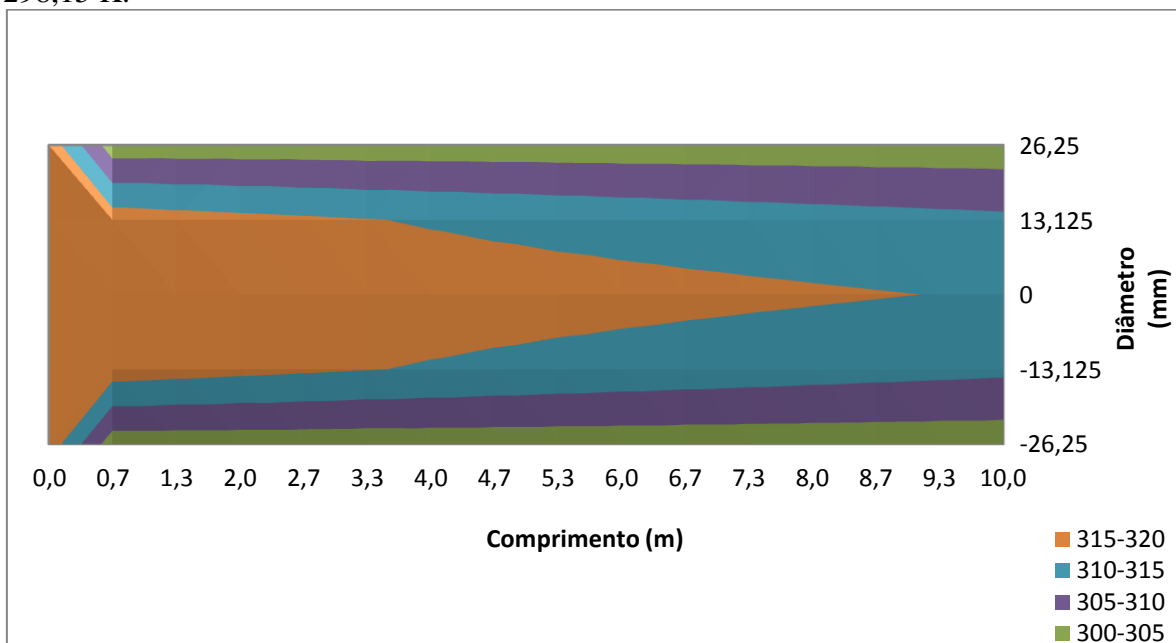


Figura 4.34 - Perfil inicial da temperatura (tempo igual a 0 min) em uma tubulação de 2 in SCH 40 e 10 m de comprimento, com o hexano como solvente e temperatura de externa de 310,15 K.

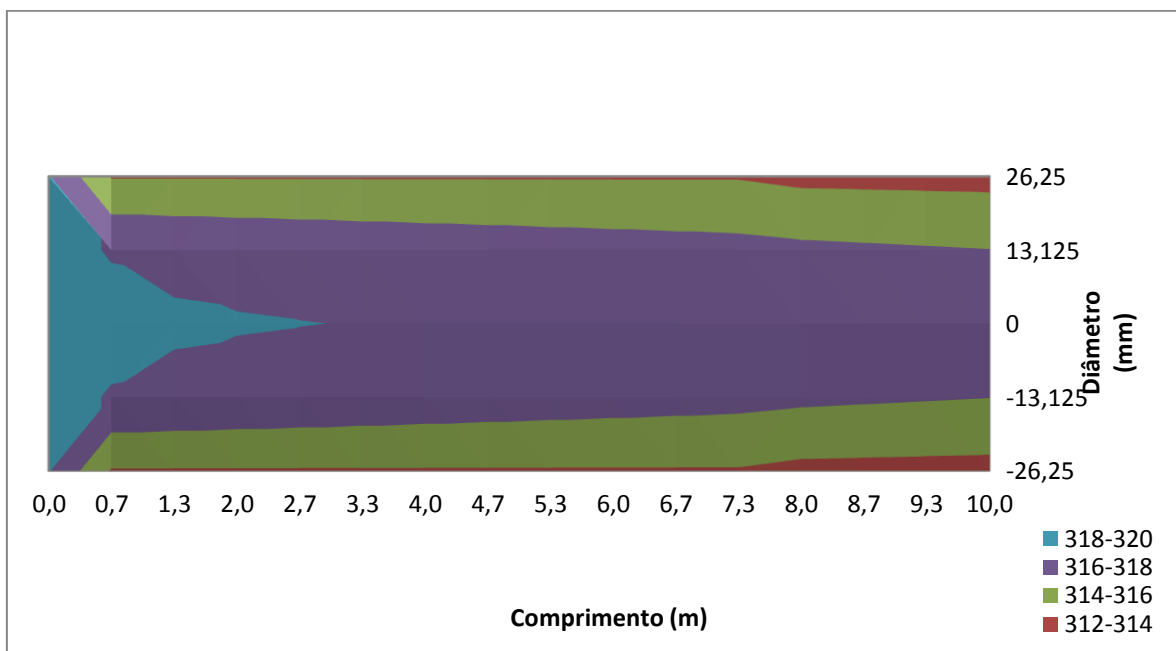
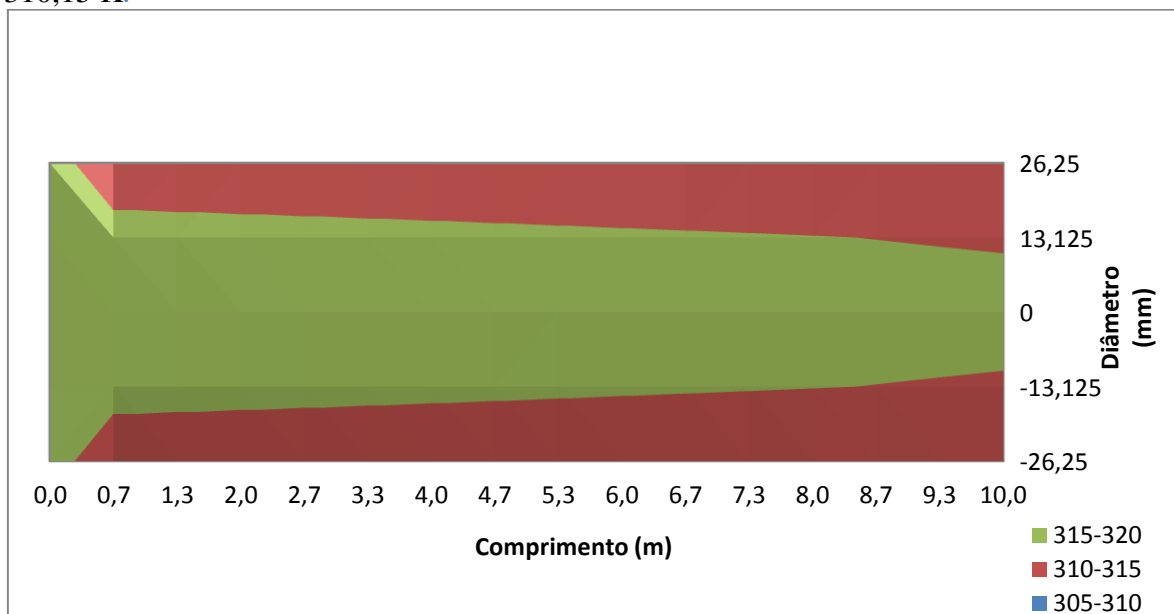


Figura 4.35 - Perfil final da temperatura (tempo igual a 400 min) em uma tubulação de 2 in SCH 40 e 10 m de comprimento, com o hexano como solvente e temperatura de externa de 310,15 K.



Analisando as Figuras 4.32 a 4.35, pode-se constatar que o solvente permanece com temperatura maior no caso da simulação com temperatura externa maior, comprovando que o fluxo de calor é menor para uma maior temperatura externa.

### 4.3.3 Análise do tempo de operação x tempo de processamento

A análise do tempo de processo versus o tempo de processamento é muito importante quando se pretende compreender o tempo necessário que o simulador gasta para fazer os cálculos do processo da solubilização. A tabela 4.15, mostra uma análise com relação ao tempo de operação x tempo de processamento.

Tabela 4.15 - Tempo de operação x tempo de processamento.

<i>Tempo de Operação</i>	<i>Tempo de Processamento</i>
60 min ( 1 h)	3,5s
1440 min ( 1 dia)	13,8s
14400 min (10 dias)	5min 46s

Para que o sistema de solubilização fosse tratado como um sistema *quasi*-estacionário, fez-se necessário que os cálculos realizados através do algoritmo computacional, Figura 4.3, fossem realizados minuto a minuto em relação ao tempo de operação (tempo

imposto pelo operador), pois dessa forma o equilíbrio sólido-líquido se move lentamente ao longo do tempo.

Como o sistema foi calculado minuto a minuto em relação ao tempo de operação, pode-se verificar através da tabela 4.15 que a medida que o tempo de operação aumenta, o tempo de processamento também tende a aumentar.

Para minimizar esse efeito, faz-se necessário que a medida que o tempo de operação aumente, aumente também o tempo de realização dos cálculos, deixando de ser minuto a minuto, porém o sistema deixará de ser tratado como um *quasi*-estacionário o que implica na utilização de equações mais complexas. Dessa forma optou-se por se continuar a realizar os cálculos minuto a minuto, mesmo com o aumento do tempo de processamento, até porque em uma operação de solubilização da parafina o tempo de operação pretendido é de no máximo 10 horas contínuo, o que implica em um tempo de processamento do simulador na ordem de 30 seg.

#### 4.3.4 Conclusões

As simulações dos fenômenos envolvidos no processo apresentados na seção 4.1 e validados na seção 4.2, nos proporcionou a possibilidade de compreender as variáveis que influenciam no processo de solubilização. Neste estudo obteve-se resultados satisfatórios quanto aos esperados pela teoria, mostrando assim, a coerência do simulador proposto.

A simulação das diversas condições de operação fazendo uso do aplicativo computacional desenvolvido, nos permitiu a compreensão das diversas variáveis no processo, ao qual foi possível identificar as melhores condições de operação.

Através dos resultados obtidos foi possível concluir que quanto maior a tubulação (comprimento e diâmetro), o processo da solubilização necessitará de mais tempo, bem como de mais solvente. Com relação ao tipo do solvente, pode-se verificar que o tamanho da cadeia carbônica influencia no processo da solubilização, pois quanto maior a cadeia menos parafina é solubilizada. Quando analisando em relação a temperatura de entrada e a temperatura da parede externa, pode-se verificar que quanto maior temperatura, em ambas situações, mais parafina é solubilizada.

---

*Capítulo 5*

**Conclusões Gerais**

---

## 5 Conclusões gerais

Os resultados obtidos no capítulo 4 permitiu chegar às seguintes observações:

- É possível desenvolver um simulador utilizando o Visual Basic for Excel® para prever a solubilização de parafinas depositadas em tubulações de petróleo;
- A implementação de rotinas que geram dados de equilíbrio e perfis de temperatura necessários ao desenvolvimento do simulador foram validados por apresentar divergências muito pequenos com os dados comparados;
- As equações e considerações utilizadas no trabalho apresentaram resultados coerentes com o que se espera dos efeitos dos parâmetros estudados;
- O simulador desenvolvido neste trabalho permitiu avaliar de forma preditiva o processo da solubilização da parafina, sob a influências dos parâmetros e das variáveis de entrada, tais como comprimento da tubulação, temperatura externa, temperatura de entrada do solvente, tipo de solvente, diâmetro da tubulação. Através dos resultados obtidos, foi possível identificar as melhores condições de operação, bem como o tipo de solvente que pode ser utilizado na solubilização da parafina em tubulações.
- O simulador desenvolvido em Visual Basic for Excel®, é considerado o produto final deste trabalho e se mostra como uma ferramenta prática na simulação da solubilização de parafinas em solventes parafínicos. Este simulador é capaz de descrever a complexidade do processo, o qual engloba os fenômenos de transferência de calor e massa e o equilíbrio de fases.

Sugestão de trabalhos futuros:

- Avaliar outros modelos termodinâmicos na descrição do equilíbrio sólido-líquido;
- Ampliar a modelagem para outros tipos de solventes e não apenas os parafínicos;
- Avaliar o processo de solubilização em regime turbulento.



---

*Capítulo 6*

**Referências Bibliográficas**

---

## 6 Referências Bibliográfica

ARAÚJO, J.C.D. **Modelagem matemática e simulação computacional do escoamento de petróleo parafínico em dutos circulares em regime laminar**. Dissertação (Mestrado), Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Pernambuco-UFPE. Recife/PE. 2008.

AIYEJINA, A., CHAKRABARTI, D. P., PILGRIM, A., SATRY, M. S. **Wax formation in oil pipelines:A critical review**. Internation journal of multiphase flow, n. 37, p. 671-694, 2010.

AZEVEDO, L. F. A.; TEXEIRA, A. M. **A critical review of the modeling of wax deposition mechanisms**. Petrol. Sci. Technol, v. 21, p. 393-408, 2003.

BARBOSA JUNIOR, W. SILVA, D.N., SOUZA, C.P., OLIVEIRA, H.N.M., MORAES, J.E.F., CHIAVONE FILHO, O. **Phase Changes of petroleum mixtures by monitoring temperature and conductivity for paraffin formtion**, Brazilian Journal of petroleum and gas. V.1, n.1 p 34-44, 2007.

BARROS NETO, E. L. **Extração de cobre utilizando miroemulsão: Otimização e modelagem**. Dissertação (Mestrado), Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal/RN. 1996.

BERN, P. A.; WITHERS, V. R.; CAIRNS, R. J. R. **Wax Deposition in Crude Oil Pipelines**. Proc. Eur. Offshore Pet. Conf. Exhib., London, p. 571, 1980.

BIRD, R. B; STEWART, W. E.; LIGHTFOOT E. N. **Fenômenos de Transporte**. Second edition, John Wiley & Sons, Inc, 2002, versão traduzida e publicada por LTC- Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 2004.

BROWN, T. S.; NIESEN, V. G.; ERICKSON, D. D. **Measurement and prediction of the kinetics of paraffin deposition**. [S.l.]: SPE 26548, 1993.

BURGER, E. D.; PERKINS, T. K.; STRIEGLER, J. H. **Studies of Wax deposition in the transalaska pipeline**. J. Petrol Technol, n. 33, p. 1075-1086, 1981.

CARVALHO, R. B. **Fotografando no escuro**. Ciência Hoje. v.31, n.186, p.82, Set. 2002.

CHAPRA, S. C.; CANALE, R. P. **Métodos numéricos para engenharia**. São Paulo: McGraw-Hill, 2008.

COUTINHO, J. A. P. **Predictiv local composition models:NRTL and UNIQUAC and their application to model soli-liquid equilibrium of n-alkanes**. Fluid phase equilibria, v. 158, p. 447-457, 1999.

GOMES, E. A. S. **Estudo da cristalização de parafinas e sistema solventes/tensoativos/água**. Tese de Doutorado, Centro de tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal/RN. 2009.

GUSTAVO, B. C.; SERGIO, L. **Modelagem matemática e simulação computacional da deposição de parafina no transporte de óleo pesado através de duto**. Rio Oil & Gás Expo and Conference 2006. Rio Janeiro- Brazil: [s.n.]. 2006.

HUNT, E. B. J. **Laboratory study of paraffin deposition**. SPE J. Petrol. Technol. 14, p. 1259–1269, 1962.

JENNINGS, D. W.; BREITIGM, J. **Paraffin inhibitor formulations for different application environments**. Energy Fuels 24, p. 2337–2349, 2009.

LEE, H. S. **Computational and Rheological Study of Wax Deposition and Gelation in Subsea Pipelines**. (PhD Dissertation),Ann Arbor, Michigan: University of Michigan. Michigan. 2008.

LEIROZ, A. T. **Estudo da deposição de parafina em linhas de petróleo**. Tese (Doutorado), Centro técnico e científico, Departamento de Engenharia Mecânica, programa de Pós-

graduação em Engenharia Mecânica, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro - RJ. 2004.

LEIROZ, A. T.; AZEVEDO, L. F. A. **Studies on the mechanisms of wax deposition in pipelines**. In: Offshore Technology Conference. Offshore Technology Conference, Houston, 2005.

LIRA, G.; RAMIREZ, J.; MANERO, O. **Modeling wax deposition in pipelines**. Petroleum Science and Technology, p. p 821-861, 2004.

MAJEED, A.; BRINGEDAL, B.; OVERA, S. **Model calculates wax deposition for n. sea oils**. Oil Gas J. 88 , p. 63-69, 1990.

MANKA, J. S.; MAGYAR, J. S.; SMITH, R. P. **A novel method to winterize traditional pour point depressants**. In: SPE Annual Technical Conference and Exhibition. Society of Petroleum Engineers, Houston, 1999.

MORAN, L. R. M. **Simulação Numérica da Deposição de Parafina em Dutos de Petróleo. Avaliação dos Mecanismos de Difusão Molecular e Difusão Browniana**. Dissertação (mestrado), Programa de pós-graduação em Engenharia mecânica, Pontifícia Universidade Católica. Rio de Janeiro. 2007.

OLIVEIRA, R. C.; CARVALHO, C. H. **Influência do tipo de emulsão sobre o escoamento e o processo de deposição orgânica de petróleos**. Boletim técnico. Petrobrás, Rio de Janeiro, v. V. 41, p. P. 153-159, Jul/Dez 1998. ISSN n 3/4.

PAN, C., RADOSZ, M. **Modeling of solid-liquid equilibria in naphthalene, normal-alkane**. *Fluid Phase Equilibria*, 155, P-57-73, 1999.

PINTO, J. C.; LAGE, P. L. G. **Métodos numéricos em problemas de Engenharia Química**. Rio de Janeiro: e-papers serviços editoriais Ltda., 2001.

POLING, B. E.; PRUSNITZ, J. M.; O'CONNELL, J. P. **The Properties of Gases and Liquids**. 5. ed. New York: McGraw-Hill, 2001.

PRAUSNITZ, J. M.; LICHTENTHALER, R. N.; AZEVEDO, E. G. **Molecular thermodynamics of Fluid-phase Equilibria**. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1986.

RAMÍREZ-JARAMILLO, E.; LIRA-GALEANA, C.; MANERO, O. **Modeling wax deposition in pipelines**. 22. Petrol. Sci. Technol, p. P. 821-861, 2004.

RANA, D. P. et al. **Novel microbial process for mitigating wax deposition in down hole tubular and surface flow lines**. In: SPE Oil and Gas India Conference. Society of Petroleum Engineers, Mumbai, 2010.

RIBEIRO, F. S.; MENDES, P. R. S.; BRAGA, S. L. **Obstruction of Pipelines due to Paraffin Deposition during the Flow of the Crude Oil**. Int. J. Heat Mass Transfer 40, p. 4319, 1997.

ROMERO, M. I. **Assessment of molecular diffusion as a mechanism for wax deposition in petroleum pipelines**. Dissertação (Mestrado), Departamento de Engenharia mecânica, Pontificia Universidade Católica. Rio de Janeiro-RJ. 2005.

SALLES, W. F. L. **Sistemas Microemulsionados para solubilização de depósitos parafínicos**. Dissertação (mestrado) - Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal/RN. 2000.

SARMENTO, R. C.; RIBBE, G. A. S.; AZEVEDO, L. F. A. **Wax blockage removal by inductive heating of subsea pipelines**. Heat Transfer Eng. 25, p. p. 2-12, 2004.

SINGH, P.; FOGLER, H. S.; NAGARAJAN, N. R. **Prediction of the Wax Content of the Incipient Wax-Oil Gel in a Flowloop: An Application of the Controlled-Stress Rheometer**. J. of Rheology 43, p. 1437, 1999.

SINGH, P.; VENKATESAN, R.; FOGLER, H. S. **Formation and aging of incipient thin film wax-oil gels**. AIChE J. 46, p. 1059-1074, 2000.

SZKLO A. S. E ULLER V. C. **Fundamentos do refino de petróleo: tecnologia e economia**, 2° ed. revisada e ampliada, Editora Interciência, Rio de Janeiro/RJ, 2008.

SOUZA, R. O. **Avaliação de modelos para a remoção de depósito de parafina em dutos utilizando Pigs**. Rio de Janeiro. 2005.

SVENDSEN, J. A. **Mathematical Modeling of Wax Deposition in Oil Pipeline Systems**. AIChE Journal, 39, p. 1377-1388, 1993.

TEIXEIRA, M. A. A.; PESSOA, F. L. **Seleção de solventes para depósitos encontrados na indústria do petróleo**. Boletim tecnico Petróbras, v. 41, n. n1/2, p. 87-93, jan/jun 1998.

TELEMACO, E. P. **Estudo da temperatura de cristalização da parafina em diferentes solventes**. Natal/ RN, p. 94f. 2002.

VENKATESAN, R.; FOGLER, H. S. **Comments on Analogies for Correlated Heat and Mass Transfer in Turbulent Flow**. AIChE. J. 50, p. 1623, 2004.

WEIGARTEN, J. S.; EUCHENER, J. A. **Methods for predicting wax precipitation and deposition**. [S.l.], p. p. 121-126. 1986.

WON, K. W. **Continuous Thermodynamics for Solid-Liquid Equilibria: Wax Formation from Heavy Hydrocarbon Mixtures**. AICHER paper 27, 1985.

WUHUA, C.; ZONGCHANG, Z. **Thermodynamic modeling of wax precipitation in crude oils**. Chin. J. Chem. Eng. 14, p. 685–689, 2006.

---

## **Anexos**

---

## Anexo A

### Rotina de Cálculo do perfil de Temperatura

1) Calcula-se a espessura da parafina, o raio da tubulação, a área de escoamento e a velocidade, através das equações A.1, A.2, A.3 e A.4, respectivamente.

$$epa = epa - epsol \quad A.1$$

$$r_i = r_i - epa \quad A.2$$

$$A = \pi \cdot r_i^2 \quad A.3$$

$$V = Q/A \quad A.4$$

2) Calcula-se os parâmetros da equação 4.13 e 4.14,  $\Delta^2$  e Pe através dos parâmetros apresentados na equação 4.3. Onde  $\varepsilon$  corresponde ao numero de passes que se pretende dividir a tubulação em seu comprimento e  $\delta$  o numero de passes que se pretende dividir a tubulação em seu raio, logo  $\Delta\varepsilon$  e  $\Delta\delta$  pode ser calculado através das equações A.5 e A.6.

$$\Delta\varepsilon = 1/\varepsilon \quad A.5$$

$$\Delta\delta = 1/\delta \quad A.6$$

3) Calcula-se o N° de Reynolds, N° Prandtl, N° Gz<sub>i</sub> através das equações A.7, A.8 e A.9, respectivamente. De posse do valor de Gz<sub>i</sub>, calcula-se o N° de Nusselt, através da equação 2.11 ou 2.12.

$$Re = (p \cdot V \cdot 2 \cdot r_i) / \mu \quad A.7$$

$$Pr = (\mu \cdot Cp_{sol}) / k_{sol} \quad A.8$$

$$Gz_i = (Re \cdot Pr \cdot 2 \cdot r_i) / L \quad A.9$$

4) Com o calculo do N° de Nusselt e a condutividade do solvente, o coeficiente de transferência de calor  $h_h$  é obtido através da equação 2.13.

5) As equações 4.13 e 4.14, quando aplicadas a toda tubulação, obtém-se uma matriz que para ser solucionada deve ser obtida a sua inversa e através dessa inversa obtém-se a distribuição de  $\theta$ , onde  $\theta$  é  $\theta(r, z) = \frac{T(r, z) - T_p(r)}{T_0 - T_p(r)}$ , sabendo-se que  $T_p$  é a temperatura da parede interna e  $T_0$

é a temperatura do solvente na entrada.



6) Para a obtenção do perfil de temperatura em toda a extensão da tubulação, faz-se necessário calcular a temperatura da parede através da equação A.10, fazendo uso das resistências apresentadas nas equações 4.6, 4.7 e 4.8.

$$R_t \cdot (T_M - T_p) = (R_{wax} + R_i) \cdot (T_p - T_{ext}) \quad A.10$$

onde  $T_M$ , que é a temperatura média, inicialmente pode ser um chute entre a temperatura de entrada e a temperatura externa e nos próximos cálculos,  $T_M = (T_{r=0} + T_p) / 2$ , onde  $T_{r=0}$  é a temperatura do solvente no meio da tubulação e  $T_p$  é a temperatura da parede calculada no loop anterior.

Loop's de cálculos devem ser realizados até que a diferença entre a  $T_p$  do loop atual e do anterior seja muito baixa, próximo a zero.

7) Com os valores da temperatura de entrada,  $T_0$ , da temperatura da parede,  $T_p$  e do valor de teta,  $\theta$  em cada ponto na tubulação, tem-se o perfil de temperatura ao longo de toda a tubulação, através da equação A.11.

$$T(r, z) = \theta(r, z) \cdot (T_0 - T_p(r)) + T_p(r) \quad A.11$$

### Lista de nomenclaturas e símbolos utilizados no Anexo A

Símbolos/ Nomenclatura	Descrição	Unidade
$epa$	Espessura da parafina	mm
$epsol$	Espessura da parafina solubilizada	mm
$r_i$	Raio interno	mm
A	Área	$m^2$
Q	Vazão do solvente	$m^3/s$
V	Velocidade	m/s
$\varepsilon$	Número de passes que se pretende dividir a tubulação em seu comprimento	-
$\delta$	Número de passes que se pretende dividir a tubulação em seu raio	-
Re	Nº de Reynolds	-
$\rho$	Massa específica	$kg/m^3$
$\mu$	Viscosidade	kg/m.s
$C_{p_{sol}}$	Capacidade calorífica do solvente	kJ/kg.K
$K_{sol}$	Condutividade do solvente	W/m.K
Pr	Nº Prandtl	-
$G_{zi}$	Número de Graetz para transferencia de calor	-
L	Comprimento da tubulação	m
T	Temperatura	K
R	Resistência	-
$\theta$	Teta	
<b>Subscritos</b>		
P	Parede	
M	Média	
ext	Externa da parede da tubulação	
w	Parafina	
i	Parede	
t	Meio	

## Anexo B

### Rotina do Cálculo do modelo UNIFAC

1) O modelo UNIFAC, o coeficiente de atividade ( $\gamma$ ) é representado pela soma de uma parte combinatória com uma residual, como mostrado na equação B.1.

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^c + \ln \gamma_i^R \quad \text{B.1}$$

2) A parte combinatória pode ser obtido através da equação B.2.

$$\ln \gamma_i^c = 1 - V_i + \ln V_i - 5q_i \left( 1 - \frac{V_i}{F_i} + \ln \frac{V_i}{F_i} \right) \quad \text{B.2}$$

onde o valor de  $V_i$ ,  $q_i$  e  $F_i$  podem serem obtidos através das equações B.3, B.5 e B.6, respectivamente.

$$V_i = \frac{r_i}{\sum_j x_j r_j} \quad \text{B.3}$$

3) Cálculo dos parâmetros  $r_i$  e  $q_i$ , onde os parâmetros  $r_i$  e  $q_i$  (para cada molécula  $i$  presente na mistura) são calculados como a soma dos parâmetros de volume e área superficial do grupo  $R_k$  e  $Q_k$  obtidos na literatura, esses parâmetros podem ser obtidos através das equações B.4, B.5

$$r_i = \sum V_k^i R_k \quad \text{B.4}$$

$$q_i = \sum V_k^i Q_k \quad \text{B.5}$$

onde  $v_k(i)$  é o número de grupos do tipo  $k$  que compõe a molécula  $i$ .

4) O parâmetro  $F_i$  é expresso pela seguinte equação:

$$F_i = \frac{q_i}{\sum_j x_j \cdot q_j} \quad \text{B.6}$$

5) A parte residual pode ser obtida usando a relação apresentada na equação B.7.

$$\ln \gamma_i^R = \sum_k V_k^i (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^i) \quad \text{B.7}$$

onde  $\Gamma_k$  é o coeficiente de atividade do grupo residual e  $\Gamma_k^{(i)}$  é o coeficiente de atividade do grupo  $k$  referente a solução contendo somente moléculas do tipo  $i$ .  $\Gamma_k$  pode ser obtido através da equação B.8.

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left( 1 - \ln \left( \sum_m \theta_m \Psi_m \right) - \sum_m \frac{\theta_m \Psi_m}{\sum_m \theta_m \Psi_m} \right) \quad \text{B.8}$$

6) Os valores de  $\theta_m$  e  $\Psi_m$  são calculados pelas equações B.9 e B.10.

$$\theta_m = \frac{Q_m X_m}{\sum_n Q_n X_n} \quad \text{B.9}$$

$$\Psi_m = \exp\left(-\frac{a_{nm}}{T}\right) \quad \text{B.10}$$

onde, T é a temperatura e  $a_{nm}$  é o parâmetro do grupo UNIFAC de interação que pode ser obtido na literatura.

$$X_m = \frac{\sum_j v_m^i x_j}{\sum_j \sum_n v_n^i x_j} \quad \text{B.11}$$

.onde:  $x_j$  = fração molar do componente j na mistura;  $v_{(j)}^n$  = quantidade do grupo n na molécula j

### Lista de nomenclaturas e símbolos utilizados no Anexo B

<b> Símbolos/ Nomeclatura</b>	<b> Descrição</b>
$T$	Temperatura
$a_{mn}$	Grupo UNIFAC de interação
$Q_k$	Parâmetro de Área superficial do grupo estrutural $k$ .
$q_i$	Área superficial relativa de Van der Waals do componente $i$ .
$r_i$	Volume relativo de Van der Waals do componente $i$ .
$R_k$	Parâmetro de volume do grupo estrutural $k$ .
$x$	Fração molar da fase
$\gamma$	Coefficiente de atividade
$v_k^{(i)}$	Número de grupos estruturais do tipo $k$ na molécula do componente $i$ .
<b>Subscritos</b>	
$i,j$	Componente
$k$	Grupo estrutural
$m,n$	Grupo estrutural em diferentes moléculas
<b>Sobrescrito</b>	
$C$	Parte combinatória
$R$	Parte residual
$(i)$	componente

## Anexo C

### Rotina do Cálculo do equilíbrio Sólido-Líquido

- 1) Inicialmente, calcula-se a fração molar ideal da parafina através da equação 2.22, para cada intervalo delimitado da tubulação;
- 2) De posse dessa fração molar, calcula-se os coeficientes de atividade, para cada intervalo delimitado da tubulação, através da rotina apresentada no Anexo B.
- 3) Após calculado os coeficientes de atividade, calcula-se a nova fração molar da parafina, através da equação 4.18, assumindo que o  $S_w\gamma_w$  é igual a 1 ou seja assumindo que só tem parafina na parte sólida, para cada intervalo delimitado da tubulação;
- 4) Após calcular a nova fração molar da parafina no solvente, deve-se verificar se a diferença entre a fração molar calculada anteriormente e a nova fração molar é próximo a zero, caso não seja, deve ser feito novos cálculos (etapa 2→etapa 3→etapa 4) até que essa diferença esteja próximo a zero.