

# *Dissertação de Mestrado*

## **Modelagem e Simulação da Deposição de Parafinas em escoamento Turbulento**

**Yanne Katiussy Pereira Gurgel Aum**

**Natal, fevereiro de 2012**

**Yanne Katiussy Pereira Gurgel Aum**

**MODELAGEM E SIMULAÇÃO DA DEPOSIÇÃO DE  
PARAFINAS EM ESCOAMENTO TURBULENTO**

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 a orientação do Prof. Dr. Afonso Avelino Dantas Neto e Co-orientação do Prof. Dr. Eduardo Lins de Barros Neto.

Natal/RN

Fevereiro/2012

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

Aum, Yanne Katiussy Pereira Gurgel.

Modelagem e simulação da deposição de parafinas em escoamento turbulento /  
Yanne Katiussy Pereira Gurgel Aum. - Natal, 2012.

79 f.: il.

Orientador: Afonso Avelino Dantas Neto

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. Parafinas - Dissertação. 2. Deposição parafínica - Modelagem - Simulação -  
Dissertação. 3. Óleo parafínico - Escoamento - Dissertação. 4. Hidrocarbonetos  
saturados – Dissertação. I. Dantas Neto, Afonso Avelino. II. Barros Neto, Eduardo  
Lins de. III. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. IV. Título.

RN/UF/BSEQ

CDU 547.21(043.3)

AUM, Yanne Katiussy Pereira Gurgel - Modelagem e Simulação da Deposição de Parafina em Escoamento Turbulento. 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, 2012.

**Orientador:** Prof. Dr. Afonso Avelino Dantas Neto

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

---

**RESUMO:** A garantia de escoamento tem se tornado um dos temas de maior interesse na indústria do petróleo, principalmente devido à produção e ao transporte de petróleo em regiões com condições extremas de temperatura e pressão. Nessas operações, a deposição de parafinas é um problema comumente encontrado no escoamento de óleos parafínicos, causando a elevação dos custos do processo, devido ao aumento dos gastos energéticos de bombeamento, decréscimo da produção, aumento da pressão na linha e risco de bloqueio da linha de escoamento. Visando descrever o comportamento do processo de precipitação de parafinas durante escoamento turbulento de óleos parafínicos, sob várias condições de operações, o presente trabalho teve como objetivo a criação de um simulador com uma interface amigável e foi realizado em quatro etapas: (i) estimativa de propriedades físicas, térmicas, de transporte e termodinâmicas de *n*-alcanos e de misturas parafínicas, através da utilização de correlações; (ii) obtenção da curva de solubilidade de parafinas no óleo e a determinação da temperatura de início de aparecimento dos cristais, através do cálculo do equilíbrio sólido-líquido de sistemas parafínicos; (iii) modelagem do processo de deposição, abrangendo os fenômenos de transferência de momento, calor e massa; (iv) desenvolvimento de uma interface gráfica em ambiente MATLAB<sup>®</sup> para permitir a simulação das diversas condições de escoamento, bem como compreender a importância das variáveis (temperatura de entrada, temperatura externa, temperatura de início do aparecimento dos cristais de parafina, composição do óleo, tempo) no comportamento do processo de deposição. Os resultados obtidos mostraram que o simulador desenvolvido, nomeado de *DepoSim*, é capaz de calcular os perfis de temperatura e espessura do depósito, bem como a quantidade de parafina depositada de forma simples e rápida, e também apresentando resultados coerentes e aplicáveis para a operação.

---

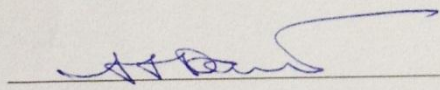
**Palavras-Chave:** deposição, parafinas, modelagem, simulação.

**Yanne Katiussy Pereira Gurgel Aum**

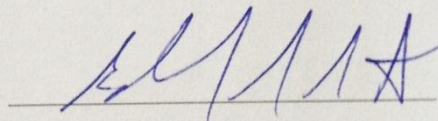
**Modelagem e Simulação da Deposição de Parafinas em Escoamento Turbulento**

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.

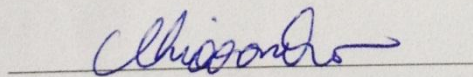
Aprovado (a) em 09 / fevereiro / 2012



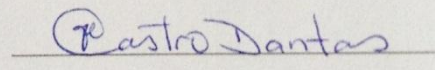
Prof. Dr. Afonso Avelino Dantas Neto  
Orientador – UFRN



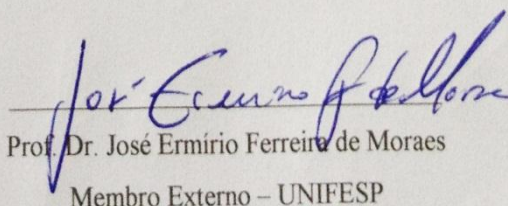
Prof. Dr. Eduardo Lins de Barros Neto  
Co-orientador – UFRN



Prof. PhD. Osvaldo Chiavone Filho  
Membro Interno – UFRN



Profa. Dra. Tereza Neuma de Castro Dantas  
Membro Interno – UFRN



Prof. Dr. José Ermírio Ferreira de Moraes  
Membro Externo – UNIFESP

# Modeling and Simulation of Wax Deposition in Turbulent Flow

## ABSTRACT

---

The flow assurance has become one of the topics of greatest interest in the oil industry, mainly due to production and transportation of oil in regions with extreme temperature and pressure. In these operations the wax deposition is a commonly problem in flow of paraffinic oils, causing the rising costs of the process, due to increased energy cost of pumping, decreased production, increased pressure on the line and risk of blockage of the pipeline. In order to describe the behavior of the wax deposition phenomena in turbulent flow of paraffinic oils, under different operations conditions, in this work we developed a simulator with easy interface. For that we divided de work in four steps: (i) properties estimation (physical, thermals, of transport and thermodynamics) of *n*-alkanes and paraffinic mixtures by using correlations; (ii) obtainment of the solubility curve and determination the wax appearance temperature, by calculating the solid-liquid equilibrium of paraffinic systems; (iii) modelling wax deposition process, comprising momentum, mass and heat transfer; (iv) development of graphic interface in MATLAB<sup>®</sup> environment for to allow the understanding of simulation in different flow conditions as well as understand the matter of the variables (inlet temperature, external temperature, wax appearance temperature, oil composition, and time) on the behavior of the deposition process. The results showed that the simulator developed, called *DepoSim*, is able to calculate the profile of temperature, thickness of the deposit, and the amount of wax deposited in a simple and fast way, and also with consistent results and applicable to the operation.

---

**Keywords:** deposition, wax, modeling, simulation.

*Aos meus queridos esposo e filho.*

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço ao meu esposo Pedro Aum pelo apoio, incentivo e carinho.

Ao meu orientador Afonso Avelino Dantas Neto e a professora Tereza Neuma de Castro Dantas pela disponibilidade, apoio, por confiar no meu trabalho e por acreditar neste projeto.

Ao meu co-orientador Professor Eduardo Lins de Barros Neto pelas idéias e por sempre me propor desafios.

Aos professores Osvaldo Chiavone Filho e Tereza Neuma de Castro Dantas por participarem da banca do exame de qualificação e da defesa do mestrado e também pela contribuição que deram a este trabalho.

Aos meus amigos Alison Augusto, Ruthinéia Jéssica e Wanessa Paulino pelo companheirismo e amizade.

À Mazinha e à Maria Brunet 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-ANP 14 e a Petrobras pela disponibilização dos recursos financeiros.



## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	2
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
2.1 - Características das parafinas .....	5
2.2 - Equilíbrio sólido-líquido .....	5
2.3 - Mecanismos de deposição.....	8
2.3.1 - Difusão molecular .....	8
2.3.2 - Difusão Browniana .....	10
2.3.3 - Sedimentação gravitacional .....	11
2.3.4 - Dispersão por cisalhamento .....	11
2.4 - Modelos de deposição de parafinas.....	12
3. METODOLOGIA.....	15
4. ESTIMAÇÃO DE PROPRIEDADES DE <i>N</i> -ALCANOS: PUROS E MISTURAS BINÁRIAS .....	19
4.1 - Estimação de propriedades de <i>n</i> -alcanos puros.....	20
4.1.1 - Temperaturas de fusão e de ebulição .....	20
4.1.2 - Entalpia de fusão.....	21
4.1.3 - Massa específica .....	22
4.1.4 - Viscosidade .....	24
4.1.5 - Condutividade térmica .....	27
4.1.6 - Capacidade calorífica.....	28
4.2 - Estimação de propriedades de misturas binárias de <i>n</i> -alcanos.....	30
4.2.1 - Massa específica .....	31
4.2.2 - Viscosidade .....	32
4.2.3 - Condutividade térmica .....	34
4.2.4 - Capacidade calorífica.....	35
4.3 - Influência da massa molecular nas propriedades de mistura .....	37

4.3.1 -	Massa específica .....	37
4.3.2 -	Viscosidade .....	38
4.3.3 -	Condutividade térmica .....	39
4.3.4 -	Capacidade calorífica .....	40
4.4 -	Conclusão .....	41
5.	EQUILÍBRIO SÓLIDO-LÍQUIDO DE SISTEMAS PARAFÍNICOS.....	43
5.1 -	Modelo de Won.....	43
5.2 -	Influência da massa molecular na TIAC .....	45
5.3 -	Conclusão.....	48
6.	MODELAGEM E SIMULAÇÃO DA DEPOSIÇÃO PARAFÍNICA.....	50
6.1 -	Modelagem.....	50
6.1.1 -	Espessura das camadas limite térmica e de velocidade .....	51
6.1.2 -	Perfil de temperatura na camada limite .....	55
6.1.3 -	Perfil de temperatura no núcleo turbulento.....	56
6.1.4 -	Deposição.....	58
6.2 -	Simulação .....	64
6.2.1 -	Simulador .....	64
6.2.2 -	Resultados .....	67
6.3 -	Conclusão.....	73
7.	CONCLUSÃO GERAL .....	75
8.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	77

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Perfis de velocidade, temperatura e concentração na deposição por difusão molecular (Aske, 2007). .....	9
Figura 3.1 - Esquema das etapas de desenvolvimento do trabalho. ....	16
Figura 4.1 - Comportamento da massa específica dos sistemas binários parafínicos em função da temperatura. ....	38
Figura 4.2 - Comportamento da viscosidade dos sistemas binários parafínicos em função da temperatura. ....	38
Figura 4.3 - Comportamento da condutividade térmica dos sistemas binários parafínicos em função da temperatura. ....	39
Figura 4.4 - Comportamento da capacidade calorífica dos sistemas binários parafínicos em função da temperatura. ....	40
Figura 5.1 – Comportamento da TIAC em relação à massa molar e à fração molar do componente depositante na mistura.....	46
Figura 5.2 – Solubilidade da parafina em função da temperatura para os sistemas C <sub>15</sub> – (C <sub>34</sub> a C <sub>40</sub> ). ....	47
Figura 6.1 - Geometria do problema (Correra <i>et al.</i> , 2007).....	51
Figura 6.2 - Janela do simulador de deposição.....	65
Figura 6.3 - Painel de entrada de dados.....	66
Figura 6.4 - Apresentação dos resultados da simulação, em destaque.....	66
Figura 6.5 - Perfil de temperatura axial para o sistema 3.....	67
Figura 6.6 - Perfil de deposição para o sistema 3.....	68
Figura 6.7 - Perfil de deposição para a mistura X-Y (Svendsen, 1993).....	68
Figura 6.8 - Perfil de deposição, considerando os mecanismos de difusão molecular e ablação (Pan <i>et al.</i> , 2009). ....	69
Figura 6.9 - Perfil de temperatura para os sistemas binários.....	70
Figura 6.10 - Perfil da espessura de parafina para os sistemas binários.....	71
Figura 6.11 - Perfil da espessura de parafina para o sistema 3, variando a temperatura de entrada do óleo.....	72
Figura 6.12 - Perfil da espessura de parafina para o sistema 3, variando a temperatura externa. ....	72

## LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1 – Sistemas binários estudados. ....	19
Tabela 4.2 –Valores de $T_f$ experimentais para o $C_{15}$ , $C_{34}$ , $C_{36}$ , $C_{38}$ , e $C_{40}$ (Yaws & Narasimham, 2009). ....	20
Tabela 4.3 – Valores $T_b$ experimentais para o $C_{15}$ , $C_{34}$ , $C_{36}$ , $C_{38}$ , e $C_{40}$ (Yaws & Narasimham, 2009). ....	21
Tabela 4.4 – Comparativo entre valores de $\Delta H_f$ estimados e experimentais para $C_{15}H_{32}$ e os calculados para os $n$ -alcanos do $C_{34}H_{70}$ ao $C_{40}H_{82}$ . ....	22
Tabela 4.5 –Valores dos coeficientes experimentais para o cálculo da massa específica do $C_{15}$ , utilizando a correlação de Yaws & Pike (2009). ....	23
Tabela 4.6 – Comparativo entre valores de massa específica estimados e experimentais do $C_{15}$ . ....	23
Tabela 4.7 –Valores dos coeficientes experimentais para o cálculo da massa específica do $C_{34}$ , $C_{36}$ , $C_{38}$ , e $C_{40}$ utilizando a correlação de Yaws & Pike (2009). ....	24
Tabela 4.8 – Valores de contribuição de grupos para o método Sastri-Rao (Poling <i>et al.</i> , 2001). ....	25
Tabela 4.9 – Comparativo entre valores de viscosidade estimados e experimentais do $C_{15}$ , utilizando o método Sastri-Rao ....	25
Tabela 4.10 –Valores dos coeficientes experimentais para o cálculo da viscosidade do $C_{15}$ , utilizando a correlação de Yaws & Dang (2009). ....	26
Tabela 4.11 – Comparativo entre valores de viscosidade obtidos para o $C_{15}$ , utilizando o DIPPR e a correlação de Yaws & Dang (2009). ....	26
Tabela 4.12 –Valores dos coeficientes experimentais para o cálculo da viscosidade do $C_{34}$ , $C_{36}$ , $C_{38}$ , e $C_{40}$ utilizando a correlação de Yaws & Dang (2009). ....	27
Tabela 4.13 –Valores dos coeficientes experimentais para o cálculo da condutividade térmica do $C_{15}$ , utilizando a correlação de Yaws (2009). ....	27
Tabela 4.14 – Comparativo entre valores de condutividade térmica obtidos para o $C_{15}$ , utilizando o DIPPR e a correlação de Yaws (2009). ....	28
Tabela 4.15 –Valores dos coeficientes experimentais para o cálculo da condutividade térmica do $C_{34}$ , $C_{36}$ , $C_{38}$ , e $C_{40}$ utilizando a correlação de Yaws (2009). ....	28
Tabela 4.16 – Valores de contribuição de grupos para o método de Růzicka-Domalski (Poling <i>et al.</i> , 2001). ....	29

Tabela 4.17 – Comparativo entre valores estimados e experimentais da capacidade calorífica do C <sub>15</sub> .....	29
Tabela 4.18 – Composição das misturas analisadas.....	30
Tabela 4.19 – Comparativo entre as massas específicas das misturas (kg/m <sup>3</sup> ).....	32
Tabela 4.20 – Valores de contribuição de grupos do método Grunberg-Nissan para <b>Gij</b> à 298K (Poling <i>et al.</i> , 2001).....	33
Tabela 4.21 – Comparativo entre as viscosidades das misturas de Svendsen (1993) e deste trabalho (cP).....	34
Tabela 4.22 – Comparativo entre as condutividades térmicas das misturas (W/m.K).....	35
Tabela 4.23 – Comparativo entre as capacidades caloríficas das misturas (J/kg.K).....	36
Tabela 4.24 – Sistemas binários escolhidos para a realização da simulação da deposição de parafinas.....	37
Tabela 5.1 – Valores dos parâmetros de solubilidade (cal/cm <sup>3</sup> ) <sup>0,5</sup> de componentes parafínicos utilizados no modelo de Won (1986).....	44
Tabela 5.2– Valores de TIAC dos sistemas estudados para 15% de <i>n</i> -alcano depositante (C <sub>34</sub> a C <sub>40</sub> ), obtidos através do método de Won (1986).....	45
Tabela 5.3 - Valores das temperaturas de fusão dos sistemas comparados.....	45
Tabela 6.1- Parâmetros utilizados por Svendsen (1993).....	67

## NOMENCLATURA

### Símbolos

$a$	Coeficiente do perfil de temperatura
$a_m$	Parâmetro da correlação para massa específica de Svendsen
$A$	Área superficial de deposição ( $m^2$ )
$A_\rho$	Parâmetro da correlação de Yaws-Pike para massa específica
$A_k$	Parâmetro da correlação de Yaws para condutividade térmica
$A_\eta$	Parâmetro da correlação de Yaws-Dang para viscosidade
$B_\rho$	Parâmetro da correlação de Yaws-Pike para massa específica
$B_k$	Parâmetro da correlação de Yaws para condutividade térmica
$B_\eta$	Parâmetro da correlação de Yaws-Dang para viscosidade
$C_\rho$	Parâmetro da correlação de Yaws-Pike para massa específica
$C_k$	Parâmetro da correlação de Yaws para condutividade térmica
$C_\eta$	Parâmetro da correlação de Yaws-Dang para viscosidade
$C_C$	Concentração de cristais de parafinas no óleo
$C_p$	Capacidade calorífica (J/mol.K)
$D$	Coeficiente de difusão ( $m^2/s$ )
$D_\eta$	Parâmetro da correlação de Yaws-Dang para viscosidade
$f_a$	Fator de atrito
$f_i$	Fugacidade do componente $i$ (Pa)
$F_a$	Força de arraste (N)
$F_p$	Força propulsora (N)
$G_{ij}$	Parâmetro de interação da correlação de Grunberg-Nissan
$\Delta G$	Varição da energia livre de Gibbs (J)
$\Delta H$	Varição de entalpia (J)
$j$	Fluxo mássico ( $kg/m^2.s$ )
$h$	Coeficiente convectivo de transferência de calor
$L$	Comprimento do duto
$n_\rho$	Parâmetro da correlação de Yaws-Pike
$n_t$	Número total de grupos na molécula
$m$	Massa (kg)
$M$	Massa molecular (kg/kmol)

$N_C$	Número de átomos de carbono
$N$	Parâmetro da correlação Sastri-Rao
$Nu$	Número de Nusselt
$P$	Pressão (Pa)
$P^{sat}$	Pressão de vapor (Pa)
$Pr$	Número de Prandtl
$Q$	Vazão ( $m^3/s$ )
$R$	Constante dos gases (8,314 J/mol.K)
$R$	Raio (m)
$R_v$	Raio no qual a temperatura é constante (m)
$R_T$	Raio no qual a velocidade é constante (m)
$Re$	Número de Reynolds
$r$	Coordenada radial
$\Delta S$	Varição de entropia (J/K)
$k$	Condutividade térmica ( $W/m^2.K$ )
$t$	Tempo (s)
$t_a$	Tempo de consolidação do depósito (s)
$T$	Temperatura (K)
$TIAC$	Temperatura de início de aparecimento dos cristais (K)
$v$	Velocidade (m/s)
$V$	Volume molar ( $m^3/mol$ )
$u_i$	Parâmetro da correlação Rùzicha-Domalski para o grupo $i$
$U$	Parâmetro da correlação Rùzicha-Domalski
$x$	Fração molar
$w_i$	Parâmetro da correlação Rùzicha-Domalski para o grupo $i$
$W$	Parâmetro da correlação Rùzicha-Domalski
$z$	Coordenada axial
$Z$	Parâmetro da correlação de Grunberg-Nissan
$z_e$	Ponto a partir do qual há a presença de depósito parafínico (m)
$z_f$	Ponto a partir do qual não há a presença de depósito parafínico (m)
$y_i$	Parâmetro da correlação Rùzicha-Domalski para o grupo $i$
$Y$	Parâmetro da correlação Rùzicha-Domalski

## Símbolos gregos

$\alpha$	Difusividade térmica ( $\text{m}^2/\text{s}$ )
$\rho$	Massa específica ( $\text{kg}/\text{m}^3$ )
$\rho_{ma}$	Parâmetro da correlação para massa específica de Svendsen
$\mu$	k/hR
$\eta$	Viscosidade (cP)
$\gamma$	Coefficiente de atividade
$\vartheta$	Raio disponível da tubulação para escoamento (m)
$\sigma$	Espessura (m)
$\delta$	Parâmetro de solubilidade ( $\text{cal}/\text{cm}^3$ ) <sup>0,5</sup>
$\phi$	Fração volumétrica de parafina na solução
$\phi^*$	Fração volumétrica de parafina sólida fora da solução
$\varepsilon$	Fração do raio efetivo de escoamento, no qual se encontra um gradiente estabelecido
$\theta$	Fração do raio efetivo de escoamento onde não há um gradiente estabelecido
$\Delta_i$	Parâmetro de Grunberg-Nissan
$\Delta$	Varição
$\psi$	Fração do fluxo de deposição total
$\tau$	Tensão de cisalhamento (Pa)
$\chi$	Rugosidade

## Sobrescritos

<i>DIPPR</i>	Base de dados do DIPPR
<i>est</i>	Estimado
<i>exp</i>	Experimental
<i>L</i>	Fase líquida
<i>S</i>	Fase sólida
<i>Y</i>	Parâmetro da correlação de Yaws
<i>Y&amp;D</i>	Parâmetro da correlação de Yaws- Dang
<i>Y&amp;P</i>	Parâmetro da correlação de Yaws--Pike
-	Médio



$0$	No estado de referência
$\rightarrow$	Grandeza vetorial

### Subscritos

$1$	Componente 1
$2$	Componente 2
$abl$	Ablação
$b$	No ponto de bolha
$B$	Relativo à difusão Browniana
$b$	No ponto de bolha
$cis$	Relativo à dispersão por cisalhamento
$d$	Depósito
$dep$	Deposição
$e$	Externa
$f$	Fusão
$i$	Componente $i$
$j$	Componente $j$
$LS$	Na transição de fase líquida para sólida
$m$	Mistura
$n$	Núcleo
$mol$	Relativo à difusão molecular
$o$	Inicial
$p$	Parede
$ref$	Referência
$s$	Sólido
$sol$	Solvente
$T$	Térmica
$v$	Velocidade

---

## **Capítulo 1**

### **Introdução**

---

# 1. Introdução

O petróleo bruto é composto por uma mistura de hidrocarbonetos saturados (parafinas, iso-parafinas, naftenos), aromáticos, resinas e asfaltenos (Szklo, 2005). No reservatório, onde se tem temperaturas que variam entre 70-150°C e pressões maiores que 2000 psi, as moléculas de parafina se encontram dissolvidas no petróleo bruto. Quando o petróleo escoar através de tubulações no fundo do mar a uma temperatura média de 4°C, a perda de calor para as vizinhanças promove a diminuição da temperatura do petróleo abaixo do ponto de névoa ou TIAC (temperatura do início de aparecimento dos cristais). Neste momento, as parafinas presentes no petróleo ao atingirem a TIAC começam a se depositar nas paredes da tubulação mais fria (Huang *et al.*, 2011a). Esse processo de deposição de parafinas é um dos principais problemas para a garantia de escoamento, pois restringe o fluxo de petróleo, promovendo o aumento na perda de carga no oleoduto.

Maiores perdas de carga no escoamento do óleo representam uma elevação dos custos operacionais e de reparação. E em casos mais críticos, a contínua deposição de parafina pode aumentar a espessura do depósito ao ponto de obstruir a tubulação, causando a parada da produção (Akbarzadeh & Zougari, 2008).

A garantia de escoamento tem se tornado um dos temas de maior interesse na indústria do petróleo, principalmente devido à produção e ao transporte de petróleo em regiões com condições extremas de temperatura e pressão. As descobertas de óleo na costa brasileira apresentam um exemplo de grande desafio para a garantia de escoamento, pois elas estão localizadas em lâminas d'água que chegam a profundidades de 2000 m e distam até 350 km da costa, tendo o petróleo que escoar por grandes extensões a baixas temperaturas e vencer os diferenciais de pressão.

Tendo em vista a necessidade de técnicas mais eficientes para prever a ocorrência da deposição de parafinas de forma prática e confiável, além da falta de dados da literatura e de campo, este trabalho tem por objetivo principal o desenvolvimento de um simulador de deposição de parafinas com base na modelagem dos fenômenos envolvidos no processo. Após criado o simulador, estudou-se a influência da temperatura de entrada, temperatura externa, temperatura de início do aparecimento dos cristais de parafina e da composição do óleo.

Além da realização de um estudo para estimar as propriedades de um óleo parafínico, determinar a TIAC, e a influência de diversos fatores nos resultados da deposição de parafinas.

Os objetivos específicos desenvolvidos neste trabalho para se chegar ao objetivo geral desejado foram:

1. Validação de correlações e de modelos de estimação de propriedades;
2. Caracterização de sistemas de misturas parafínicas;
3. Cálculo da TIAC para cada sistema;
4. Determinação dos fatores que influenciam o valor da TIAC;
5. Realização da modelagem do processo de deposição;
6. Desenvolvimento de um programa com uma interface gráfica para simular a deposição parafínica;
7. Avaliação, a partir do simulador, da deposição parafínica para os sistemas em estudo e sob diferentes condições de escoamento.

A apresentação deste trabalho foi dividida em sete capítulos. No primeiro capítulo, foi realizada uma introdução geral ao tema do trabalho, abordando a importância da realização deste estudo. No segundo capítulo, é apresentada a revisão bibliográfica sobre a compreensão dos fenômenos envolvidos na problemática em estudo, relatando também os trabalhos desenvolvidos por vários pesquisadores nesta área. No terceiro capítulo, é apresentada a metodologia geral do desenvolvimento do trabalho é apresentada, e também como foi realizada a divisão do estudo da deposição de parafinas em etapas. Nos Capítulos 4, 5 e 6 estão apresentadas as etapas do trabalho em detalhes, cada uma com a sua metodologia própria, seus resultados e as conclusões obtidas.

Sendo assim, no quarto capítulo, os métodos de estimação de propriedades escolhidos são apresentados e os valores obtidos são validados com dados da literatura. No quinto, é realizado o cálculo do equilíbrio sólido-líquido de sistemas parafínicos binários com o objetivo de se determinar a TIAC e o comportamento da solubilidade da parafina em função da temperatura para uma mistura. No sexto capítulo, a modelagem e a simulação do processo de deposição são detalhadas, apresentando os resultados obtidos com o uso do simulador desenvolvido. O sétimo capítulo apresenta as conclusões gerais sobre o trabalho e sugestões para estudos futuros.

---

## **Capítulo 2**

### **Revisão Bibliográfica**

---

## 2. Revisão Bibliográfica

Neste capítulo será apresentado um resumo dos estudos presentes na literatura sobre as características das parafinas, o equilíbrio sólido-líquido, os mecanismos pelos quais ocorre a deposição parafínica, e a modelagem dos fenômenos envolvidos na deposição.

### 2.1 - Características das parafinas

A deposição de materiais orgânicos e inorgânicos no interior de tubulações e equipamentos, devido ao transporte de petróleo pesado, é um dos principais problemas da indústria do petróleo. As parafinas são os principais compostos presentes em depósitos orgânicos. Outras substâncias co-depositadas às parafinas são: os asfaltenos; as resinas; além de outros materiais inorgânicos, como areia, argilas e resíduos de corrosão (Oliveira, 2000).

As parafinas são hidrocarbonetos saturados, nos quais os átomos de carbono e hidrogênio estão ligados entre si somente por ligações simples, formando cadeias lineares, ramificadas, cíclicas, interligadas ou não (Thomas, 2001).

Os petróleos parafínicos são caracterizados por conterem uma grande quantidade de parafinas que são formadas por moléculas de hidrocarbonetos pesados, em geral n-alcenos ( $C_{17} - C_{70}$ ). Muitos estudos têm sido realizados para determinar não só a temperatura do início de aparecimento dos cristais de parafina, a TIAC (Coutinho, 1999), mas também como ocorre o processo de deposição da parafina em dutos.

### 2.2 - Equilíbrio sólido-líquido

No projeto e na operação das instalações de produção de petróleo parafínico é imprescindível ser capaz de prever as condições nas quais a precipitação de parafinas pode ocorrer e a quantidade de depósito que se pode formar. Modelos termodinâmicos capazes de prever essa precipitação, a partir de uma mistura de hidrocarbonetos, foram propostos por Won (1986), Hansen *et al.* (1988) e Pedersen *et al.* (1991).

Esses modelos são baseados no fato de que quando as fases líquida (óleo) e sólida (depósito) encontram-se em equilíbrio termodinâmico, a fugacidade do componente  $i$  na fase líquida,  $f_i^L$ , deve ser igual a fugacidade do componente  $i$  na fase sólida,  $f_i^S$ :

$$f_i^L = f_i^S \quad (1)$$

A fugacidade do componente  $i$  na fase líquida pode ser expressa por (Pedersen *et al.*, 1991):

$$f_i^L = \gamma_i^L x_i^L f_i^{oL} \exp\left(\int_0^P \frac{V_i^L}{RT} dP\right) \quad (2)$$

Onde  $\gamma_i^L$  é o coeficiente de atividade do componente  $i$  na fase líquida,  $x_i^L$  é a fração molar do componente  $i$  na fase líquida,  $f_i^{oL}$  é a fugacidade no estado de referência do componente  $i$  na fase líquida,  $V_i^L$  é o volume molar do componente  $i$  na fase líquida,  $P$  é a pressão,  $R$  é a constante dos gases, e  $T$  a temperatura.

De maneira similar é possível escrever a fugacidade do componente  $i$  na fase sólida:

$$f_i^S = \gamma_i^S x_i^S f_i^{oS} \exp\left(\int_0^P \frac{V_i^S}{RT} dP\right) \quad (3)$$

Onde  $\gamma_i^S$  é o coeficiente de atividade do componente  $i$  na fase sólida,  $x_i^S$  é a fração molar do componente  $i$  na fase sólida,  $f_i^{oS}$  é a fugacidade no estado de referência do componente  $i$  na fase sólida,  $V_i^S$  é o volume molar do componente  $i$  na fase sólida.

Combinando as Equações (2) e (3), e utilizando o critério de equilíbrio em termos de fugacidade, expresso pela Equação (1), temos:

$$\frac{x_i^S}{x_i^L} = \frac{\gamma_i^L f_i^{oL}}{\gamma_i^S f_i^{oS}} \exp\left(\int_0^P \frac{V_i^L - V_i^S}{RT} dP\right) \quad (4)$$

À baixas pressões os volumes molares das fases sólida e líquida são independentes da pressão, logo a Equação (4) pode ser simplificada, tornando-se:

$$\frac{x_i^S}{x_i^L} = \frac{\gamma_i^L f_i^{oL}}{\gamma_i^S f_i^{oS}} \exp\left(\frac{(V_i^L - V_i^S)P}{RT}\right) \quad (5)$$

Segundo Pedersen *et al.* (1991), na solidificação de hidrocarbonetos parafínicos ocorre a diminuição do volume molar em aproximadamente 10%, além de que em pressões baixas a moderadas, a diferença entre os volumes,  $V_i^L - V_i^S$ , apresenta baixa influência no equilíbrio óleo-depósito, devido ao termo exponencial na Equação (5) ser próximo a 1. Dessa forma, a

diferença entre os volumes molares das fases líquida e sólida pode ser desprezada, simplificando a Equação (5):

$$\frac{x_i^S}{x_i^L} = \frac{\gamma_i^L f_i^{oL}}{\gamma_i^S f_i^{oS}} \quad (6)$$

As fugacidades no estado de referência, a temperatura  $T$  e pressão  $P$ , do componente  $i$  nas fases líquida e sólida podem ser relacionadas pela seguinte expressão (Pedersen *et al.*, 1991):

$$\Delta G_{LS} = RT \ln \left( \frac{f_i^{oS}}{f_i^{oL}} \right) \quad (7)$$

Onde  $\Delta G_{LS}$  é a variação da energia livre de Gibbs molar associada à transição do componente  $i$  da fase líquida para a sólida, a temperatura  $T$  e pressão  $P$ .

A Equação (8) é utilizada para calcular  $\Delta G_{LS}$ :

$$\Delta G_{LS} = \Delta H_{LS} - T \Delta S_{LS} \quad (8)$$

Para um componente puro, a temperatura na qual ocorre a transição líquido-sólido é a temperatura normal de fusão,  $T_f$ , e o calor liberado para ocorrer essa transição é igual a entalpia de fusão. Entretanto, quando se tem uma mistura, no caso parafinas em um óleo, a transição líquido-sólido irá ocorrer a uma temperatura  $T$  mais baixa que  $T_f$  e a variação de entalpia  $\Delta H_{LS}$  pode ser calculada por:

$$\Delta H_{LS} = -\Delta H_f + \int_T^{T_f} (C_p^L - C_p^S) dT \quad (9)$$

Onde  $C_p^L$  e  $C_p^S$  são as capacidades caloríficas das fases líquida e sólida, respectivamente. Utilizando a Equação (9), a variação de entropia associada à transição líquido-sólido pode ser expressa por:

$$\Delta S_{LS} = \frac{-\Delta H_f}{T_f} + \int_T^{T_f} \frac{(C_p^L - C_p^S)}{T} dT \quad (10)$$

Combinando as Equações (6) até a (10), pode-se obter uma expressão para a razão entre as frações molares do componente  $i$  nas fases líquida e sólida:



$$\frac{x_i^S}{x_i^L} = \frac{\gamma_i^L}{\gamma_i^S} \exp \left[ \frac{\Delta H_{f,i}}{RT} \left( 1 - \frac{T}{T_{f,i}} \right) - \frac{1}{RT} \int_T^{T_{f,i}} (C_p^L - C_p^S) dT + \frac{1}{R} \int_T^{T_{f,i}} \left( \frac{C_p^L - C_p^S}{T} \right) dT \right] \quad (11)$$

### 2.3 - Mecanismos de deposição

Fusi (2003) e Fasano *et al.* (2004) desenvolveram vários modelos, de diferentes complexidades, para a representação da deposição de parafinas durante o transporte do petróleo bruto. Na modelagem do escoamento desse petróleo, os mecanismos que regem a deposição e a remoção de parafina sólida devem ser incorporados ao modelo. Contudo, a relevância de cada mecanismo ainda é desconhecida.

Azevedo & Teixeira (2003) fizeram uma revisão crítica dos possíveis mecanismos responsáveis pela deposição de parafinas. Esses mecanismos são a difusão molecular, difusão Browniana, dispersão por cisalhamento, e a sedimentação gravitacional. A difusão molecular é amplamente aceita como o mecanismo de deposição dominante e foi incluída na maioria dos modelos apresentados na literatura (Correra *et al.*, 2007 e Huang *et al.*, 2011a).

Leiroz & Azevedo (2005) estudaram a importância relativa dos mecanismos de difusão molecular, difusão browniano, a dispersão de cisalhamento e de sedimentação gravitacional na deposição. A metodologia experimental utilizada nesse trabalho permitiu a determinação da evolução espacial e temporal dos depósitos de parafina. O modelo de difusão para simular a deposição de parafina no fluido estagnado foi capaz de prever a tendência correta da evolução da frente de deposição. No entanto, o modelo significativamente subestima a espessura de deposição, indicando que outros mecanismos de deposição podem estar presentes.

#### 2.3.1 - Difusão molecular

No escoamento de petróleo bruto em regime turbulento, considera-se que a velocidade, a concentração de espécies químicas, e a temperatura apresentam um perfil uniforme na seção reta da tubulação. Sendo assim, o transporte de parafina é controlado pelos gradientes existentes na camada limite próxima a parede da tubulação (Azevedo & Teixeira, 2003).

Em tubulações no fundo do mar, as quais estão a uma temperatura abaixo da TIAC, existe um gradiente radial de temperatura. Esse gradiente promoverá a precipitação da parafina nas regiões mais frias e próximas a parede do duto. Como a solubilidade da parafina decresce com a diminuição da temperatura, existirá também um gradiente de concentração devido a existência de um gradiente de temperatura na tubulação.

O mecanismo de difusão molecular ocorre devido à existência desse gradiente de concentração, pois à baixa concentração de parafina na fase líquida em regiões próximas a parede (Temperatura < TIAC), promove a difusão da parafina existente no núcleo do óleo em direção a parede da tubulação. A Figura 2.1 mostra o comportamento da velocidade, da temperatura e da concentração na deposição de parafinas por difusão molecular.

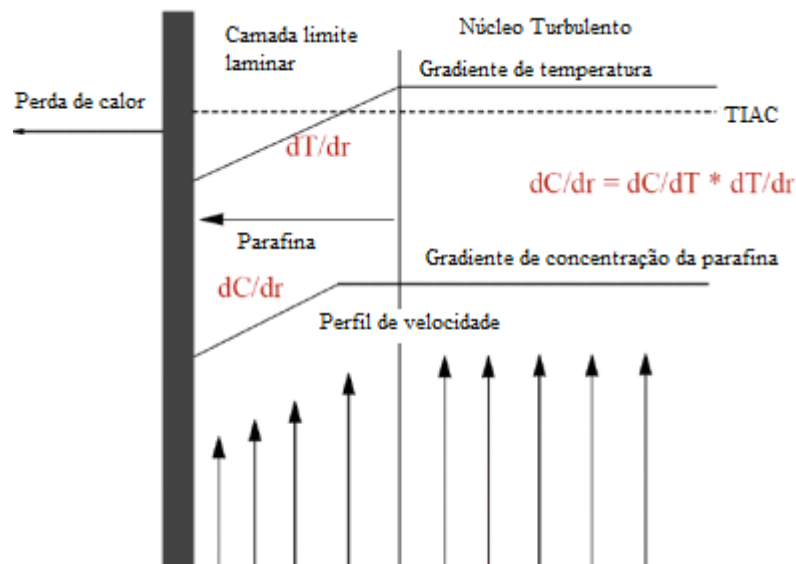


Figura 2.1 – Perfis de velocidade, temperatura e concentração na deposição por difusão molecular (Aske, 2007).

Azevedo e Teixeira (2003) estimaram o fluxo de difusão molecular da parafina utilizando a lei de Fick:

$$\frac{dm_{mol}}{dt} = \rho_s D_{mol} A \frac{d\phi}{dr} \quad (12)$$

$dm_{mol}/dt$  é a taxa de deposição de massa de parafina por difusão molecular,  $\rho_s$  é a massa específica da parafina sólida,  $D_m$  é o coeficiente de difusão da parafina no óleo,  $A$  é a área superficial na qual a deposição ocorre,  $\phi$  é a fração volumétrica de parafina em solução, e  $r$  é a coordenada radial.

A Equação (12) pode ser melhor apresentada ao inserir o termo de solubilidade da parafina no óleo,  $d\phi/dT$  que é derivada da solubilidade da parafina no óleo de acordo Burger *et al.* (1981), que também pode ser relacionado com o termo  $j_{mol}$  que é o fluxo mássico de deposição de parafina por difusão molecular::

$$\frac{dm_{mol}}{dt} = j_{mol}A = \rho_s D_{mol} A \frac{d\phi}{dT} \frac{dT}{dr} \quad (13)$$

onde  $dT/dr$  é o gradiente radial de temperatura.

### 2.3.2 - Difusão Browniana

O mecanismo de difusão Browniana ocorre devido à colisão continua dos cristais de parafina em suspensão com as moléculas de óleo termicamente agitadas, produzindo um movimento randômico dos cristais. Na presença de um gradiente de concentração de cristais de parafina, esses são transportados na direção de menor concentração (Palomino Yupa, 2010). Esse mecanismo também foi estudado por Azevedo & Teixeira (2003) e pode ser representado também pela lei de Fick.

$$\frac{dm_B}{dt} = \rho_s D_B A \frac{d\phi^*}{dr} \quad (14)$$

$m_B$  é a massa de parafina depositada por difusão Browniana,  $D_B$  é o coeficiente de difusão Browniana dos cristais de parafina no óleo e  $\phi^*$  é a fração volumétrica de parafina sólida fora da solução.

Segundo Azevedo & Teixeira (2003), muitos pesquisadores não consideram a difusão Browniana como um mecanismo relevante na deposição de parafina. No entanto, eles afirmam que não há evidências experimentais suficientes que justifiquem essa consideração e citam o argumento proposto por Majeed *et al.* (1990). Este sugere que o fluxo de difusão Browniana pode acontecer para longe da parede da tubulação, na qual a concentração de sólidos seria maior. Contudo, Azevedo & Teixeira (2003) rejeitam esse argumento, porque se os cristais de parafina estão presos na camada sólida imóvel da parede, a concentração de cristais sólidos no líquido na parede é zero, ou quase zero, permitindo a difusão Browniana em direção à parede. Por fim, a análise conclui que a difusão Browniana continua a ser um possível mecanismo que contribue para a deposição de parafina.

### 2.3.3 - Sedimentação gravitacional

A diferença de massa específica entre os cristais de parafina e o óleo que escoam na tubulação poderia gerar a deposição de cristais na parte inferior das paredes da tubulação, devido à ação da gravidade. Entretanto, Burger *et al.* (1981) realizaram experimentos em dutos verticais e horizontais com o mesmo óleo e sob as mesmas condições, observando que a variação de quantidade de parafina depositada é insignificante. Baseados nessa evidência experimental, Azevedo & Teixeira (2003) classificam o mecanismo de sedimentação gravitacional como insignificante em relação à contribuição na deposição de parafina.

### 2.3.4 - Dispersão por cisalhamento

Quando os cristais de parafina estão suspensos no óleo que escoam dentro da tubulação, eles são transportados com a mesma velocidade média e direção do óleo. Próximo a parede do tubo, o gradiente de velocidade induz um movimento lateral e as partículas eventualmente se depositam na parede do tubo. Desta forma, os cristais de parafina são transportados do núcleo turbulento para a parede do tubo, onde eles se depositam, por causa da baixa velocidade perto da parede em relação ao centro do tubo.

Fusi (2003) incluiu a deposição em termos de um coeficiente de dispersão de cisalhamento na modelagem da deposição da parafina, e expressou o fluxo de massa dos cristais de parafina,  $j_{cis}$ , como sendo proporcional à concentração desses cristais e a taxa de cisalhamento:

$$j_{cis} = -D_c C_c \frac{dv}{dr} \quad (15)$$

$dv/dr$  é a taxa de cisalhamento,  $D_c$  é o coeficiente de dispersão por cisalhamento e  $C_c$  é a concentração dos cristais de parafina no óleo.

Além disso, Fasano *et al.* (2004) afirmam, com base na literatura, que para temperaturas muito inferiores à TIAC e fluxos moderados de calor, o processo dominante é a dispersão por cisalhamento. Enquanto que para temperaturas mais próximas à TIAC o processo dominante é a difusão molecular. Entretanto, Azevedo & Teixeira (2003) afirmam que a dispersão por cisalhamento não contribui para a deposição, porque evidências experimentais mostram que não há deposição de parafina na ausência de um gradiente de temperatura. No entanto, Azevedo & Teixeira (2003) admitem que as forças de cisalhamento podem ainda contribuir para a remoção dos depósitos de parafina. Independentemente de

teorias conflitantes no que diz respeito ao papel da dispersão por cisalhamento na deposição de parafinas, a importância deste mecanismo na acumulação global e no endurecimento dos depósitos de parafina não pode ser ignorada.

## 2.4 - Modelos de deposição de parafinas

Lindeloff & Krejbjerg (2002) desenvolveram um simulador para o cálculo de deposição de parafina em tubulações. Os mecanismos de deposição utilizados no modelo foram a difusão molecular e a dispersão por cisalhamento. O modelo apresentado por eles é composicional, considera que existe somente uma fase escoando, e possui uma abordagem de estado estacionário. A consideração de estado estacionário é justificada devido à deposição de parafina ser um processo muito lento em relação aos tempos de residência típicos. O simulador resolve o problema matemático discretizando o domínio, através da divisão em células. Eles concluíram que há uma variação composicional no depósito de parafina ao longo da tubulação e que essa variação é diretamente relacionada com a forma do perfil de temperatura. A composição da parafina depositada próximo a entrada da tubulação irá ser mais rica em moléculas mais pesadas, enquanto a composição próxima a saída é mais rica em moléculas leves.

Ramírez-Jaramillo *et al.* (2004) desenvolveram e testaram um modelo hidrodinâmico multicomponente, incorporando o equilíbrio de fases e o comportamento não-Newtoniano do fluido para simular a deposição de parafina. Nesse modelo, a difusão molecular é tratada como mecanismo dominante na deposição. Os resultados obtidos indicaram que a deposição ocorre devido à difusão de massa radial impulsionada pelo gradiente de concentração e induzida pelo gradiente de temperatura. A distribuição de temperatura na tubulação nas direções axial e radial depende do perfil de velocidade, sendo esta função das características reológicas do fluido. Os pesquisadores identificaram que os números de Reynolds e o de Peclet mássico exercem uma grande influência na taxa de deposição de massa. O aumento do número de Reynolds promove a elevação da inércia do escoamento, contudo um aumento significativo não foi encontrado para valores de número de Reynolds maiores que 100. Já o número de Peclet mássico influencia na magnitude do fluxo de massa radial. Os resultados da simulação se mostraram em concordância com resultados experimentais de Svendsen (1993) e Cordoba & Schall (2001).

Correra *et al.* (2007) realizaram a modelagem em escoamento turbulento de petróleo parafínico, considerando somente a difusão molecular como mecanismo atuante na deposição, e compararam os resultados obtidos com dados de campo. No escoamento turbulento, a deposição é contrastada pela turbulência, por meio da ablação. A possível desaturação do óleo também foi considerada no modelo, contudo os dados de campo não apresentaram esse fenômeno. Eles também discutem o efeito do calor latente de solidificação, mostrando que esse pode ser desprezado. Os resultados obtidos pelos pesquisadores, quando comparados com os dados reais de campo, apresentaram erros menores de 10%, mostrando que o modelo consegue estimar a deposição de parafina.

Bagatin *et al.* (2008) fizeram a comparação entre os diferentes códigos comerciais em relação aos dados de campo e concluíram que os modelos descritos na literatura ainda apresentam limitações, muitas das quais relacionadas à confiabilidade prática das previsões, isso ocorre porque:

- a importância relativa dos mecanismos de deposição ou a ocorrência concomitante desses mecanismos ainda não está completamente esclarecida;
- os modelos apresentam valores de parâmetros não bem definidos ou arbitrários que são frequentemente utilizados para fazer o ajuste do modelo a dados experimentais específicos.

Vários modelos foram propostos para o escoamento de petróleo parafínico associado à deposição de parafina sólida no interior de tubulações, incluindo Farina & Fasano (1997), Fusi & Farina (2004), Correra *et al.* (2007), dentre outros. Além disso, existem códigos de *softwares* comerciais desenvolvidos para descrever esses processos, tais como os comparados por Bagatin *et al.* (2008). E ainda, um esforço significativo tem sido dedicado à compreensão e a modelagem da deposição de parafinas, devido ao fato dele ser um problema multidisciplinar complexo, envolvendo a termodinâmica, transferência de calor, transferência de massa, crescimento dos cristais e dinâmica dos fluidos.

Contudo, a escassez de detalhados dados de campo tornam difícil a qualificação de modelos de deposição na prática. Por isso, existe ainda a necessidade de desenvolvimento de modelos alternativos e *softwares* capazes de prever o processo de deposição que ocorre na realidade. Portanto, este trabalho se insere nesse contexto e busca a criação de um programa capaz de descrever a deposição parafínica durante o escoamento turbulento, se baseando em um modelo validado com dados reais de campo.

---

**Capítulo 3**  
**Metodología**

---

### 3. Metodologia

Visando descrever o comportamento do processo de precipitação de parafinas durante escoamento turbulento de óleos parafínicos, sob diferentes condições de operações, o presente trabalho foi realizado em quatro etapas:

- Etapa 1: Utilização de métodos de estimação de propriedades utilizados no trabalho, tanto para os componentes puros quanto para uma mistura binária de  $n$ -alcanos, fazendo uso de correlações. Os resultados obtidos foram comparados com dados experimentais extraídos da literatura.
- Etapa 2: Cálculo do equilíbrio sólido-líquido de um sistema multicomponente, obtendo-se nesta etapa a TIAC da mistura de  $n$ -alcanos, sendo esse um parâmetro importante, pois é a partir dele que se avalia se haverá a possibilidade, ou não, da precipitação de frações do óleo. Além de incluir nesta etapa, o estudo do comportamento da TIAC em relação à variação da massa molecular e da temperatura de fusão.
- Etapa 3: Modelagem matemática do processo de deposição durante o escoamento turbulento em um duto, abrangendo os fenômenos de transferência de calor em regime permanente e o de transferência de massa. Também foi realizado o cálculo da espessura do depósito de parafina em função do tempo. Nesta etapa, foi considerado que é a difusão molecular o único mecanismo responsável pelo transporte de massa dos cristais até a parede da tubulação. Os perfis de temperatura e de massa depositada foram comparados com dados experimentais extraídos da literatura.
- Etapa 4: Desenvolvimento de uma interface gráfica em ambiente MATLAB<sup>®</sup> para permitir a simulação das diversas condições de escoamento, bem como compreender a importância das variáveis (temperatura de entrada, temperatura externa, TIAC, composição do óleo e tempo) no comportamento do processo de deposição.

Para melhor compreensão do desenvolvimento do trabalho, as etapas citadas estão apresentadas em capítulos específicos. Cada um desses capítulos contém a metodologia desenvolvida na etapa analisada, os resultados obtidos e as conclusões de cada etapa. O esquema das etapas do desenvolvimento do trabalho é mostrado na Figura 3.1.



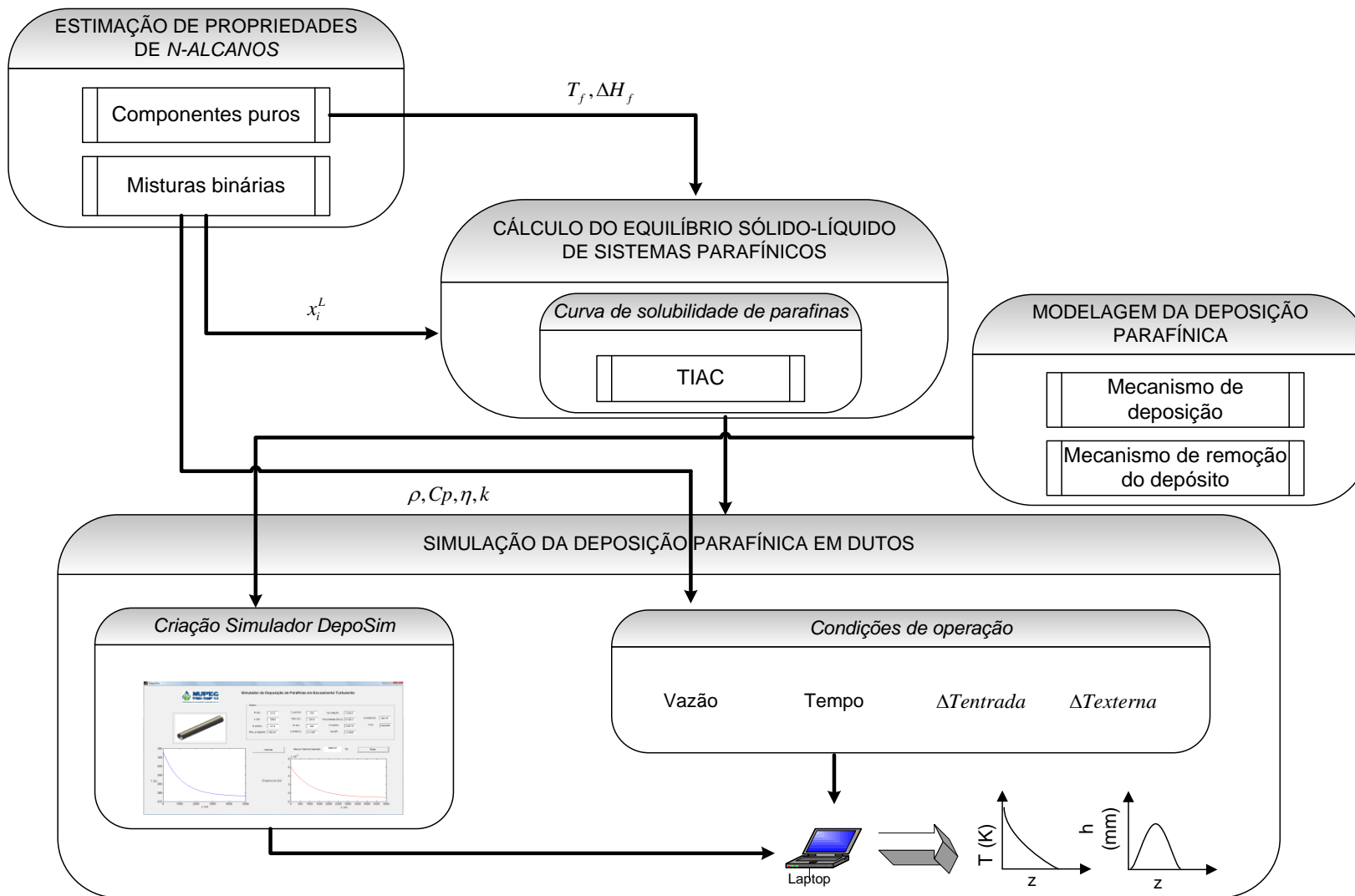


Figura 3.1 - Esquema das etapas de desenvolvimento do trabalho.

Na etapa 1 são obtidas as temperaturas de fusão e a entalpia de fusão dos *n*-alcanos puros estudados, constituintes das misturas binárias de sistemas parafínicos escolhidos neste trabalho. O fornecimento dos valores dessas propriedades e também da fração molar dos constituintes da mistura são utilizados no cálculo do equilíbrio sólido-líquido de sistemas parafínicos (etapa 2). Contudo, os valores experimentais de entalpia de fusão para todos os componentes utilizados neste trabalho não estão disponíveis na literatura, exceto para o pentadecano ( $C_{15}H_{32}$ ). Dessa forma, a correlação proposta por Won (1986) para encontrar esses valores para os componentes parafínicos de maior massa molecular:  $C_{34}H_{70}$ ;  $C_{36}H_{74}$ ;  $C_{38}H_{78}$ ;  $C_{40}H_{82}$ .

Também na etapa 1, são determinadas as propriedades de massa específica, viscosidade, capacidade calorífica e condutividade térmica de todos os sistemas binários parafínicos, pois esses valores são necessários para a simulação da deposição parafínica (etapa 4). Para essa determinação, foi necessária a obtenção das propriedades dos componentes puros e a utilização de regras de misturas. Os valores das propriedades dos componentes puros foram obtidos através da utilização de correlações e quando não havia dados experimentais para comparação com os resultados estimados, realizou-se uma extrapolação das correlações propostas na literatura.

Na etapa 2, o cálculo do equilíbrio entre o óleo e o depósito parafínico é realizado a partir dos dados fornecidos na etapa 1. Os resultados obtidos nesta etapa são a curva de solubilidade de parafinas e a determinação da TIAC para cada sistema estudado. Esses resultados também são utilizados na simulação da deposição.

Na etapa 3, o modelo de deposição escolhido é detalhado e as equações dos perfis de temperatura, de deposição de parafinas e a quantidade de massa total do depósito são obtidos. As equações gerais encontradas são inseridas no simulador *DepoSim*, desenvolvido na etapa 4.

Na etapa 4, foi realizado inicialmente o desenvolvimento de uma ferramenta computacional para simular a deposição parafínica em escoamento turbulento, o *DepoSim*. Nesta etapa, são utilizados os resultados das etapas anteriores para simular as diferentes condições de escoamento no programa desenvolvido, visando a realização do estudo da influência das variáveis temperatura externa, temperatura de entrada, tempo, e composição do óleo na deposição parafínica.

---

## **Capítulo 4**

**Estimação de propriedades de**

***n*-alcanos: puros e misturas binárias**

---

## 4. Estimação de propriedades de *n*-alcanos: puros e misturas binárias

Na simulação do processo de deposição parafínica, o conhecimento dos valores das propriedades dos componentes puros e de mistura é de fundamental importância para descrever o processo de deposição parafínica. Neste capítulo, são apresentadas algumas propriedades físico-químicas experimentais dos *n*-alcanos estudados neste trabalho, bem como, os métodos de estimação de propriedades físicas, termodinâmicas, térmicas e de transporte de misturas parafínicas importantes nos processos de precipitação e deposição.

As propriedades dos componentes puros e de misturas para quatro sistemas binários parafínicos foram estimadas. Os binários analisados estão apresentados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Sistemas binários estudados.

Sistema	Componentes
1	C <sub>15</sub> H <sub>32</sub> C <sub>34</sub> H <sub>70</sub>
2	C <sub>15</sub> H <sub>32</sub> C <sub>36</sub> H <sub>74</sub>
3	C <sub>15</sub> H <sub>32</sub> C <sub>38</sub> H <sub>78</sub>
4	C <sub>15</sub> H <sub>32</sub> C <sub>40</sub> H <sub>82</sub>

A escolha dos componentes da mistura no sistema 3 (C<sub>15</sub>-C<sub>38</sub>) foi realizada com o objetivo de comparar os resultados simulados de deposição neste trabalho, apresentados no Capítulo 6, com os da literatura, presentes no trabalho de Svendsen (1993). Os outros sistemas foram escolhidos visando estudar a influência da massa molecular do componente que se deposita nas propriedades de mistura, na TIAC e na curva de solubilidade (Capítulo 5), no perfil de temperatura e de deposição durante o escoamento (Capítulo 6). Por isso, variou-se o tamanho da cadeia parafínica do componente depositante de C<sub>34</sub> até C<sub>40</sub>, mantendo o C<sub>15</sub> como solvente em todos os sistemas.

## 4.1 - Estimação de propriedades de *n*-alcanos puros

Na revisão bibliográfica realizada, poucos dados experimentais foram encontrados para os componentes estudados. Sendo assim, correlações foram propostas para estimar as propriedades dos *n*-alcanos puros. E quando se dispunha de dados experimentais, comparações foram realizadas com o objetivo de identificar o erro da correlação em relação ao valor experimental, bem como a possibilidade de uma possível extrapolação da correlação para os componentes mais pesados (C<sub>34</sub> até o C<sub>40</sub>) que não possuíam dados experimentais.

### 4.1.1 - Temperaturas de fusão e de ebulição

Neste item, as propriedades físicas que serão analisadas são as temperaturas de fusão e de ebulição. Os valores de temperatura de fusão experimentais dos componentes puros, constituintes dos sistemas binários em estudo, são mostrados na Tabela 4.2. Os dados experimentais foram extraídos do trabalho de Yaws & Narasimham (2009).

Tabela 4.2 –Valores de  $T_f$  experimentais para o C<sub>15</sub>, C<sub>34</sub>, C<sub>36</sub>, C<sub>38</sub>, e C<sub>40</sub> (Yaws & Narasimham, 2009).

Componente	$T_f^{exp}$ (K)
C <sub>15</sub> H <sub>32</sub>	283,07
C <sub>34</sub> H <sub>70</sub>	343,25
C <sub>36</sub> H <sub>74</sub>	349,05
C <sub>38</sub> H <sub>78</sub>	352,15
C <sub>40</sub> H <sub>82</sub>	354,65

Analisando a Tabela 4.2, pode-se observar que o aumento da cadeia do hidrocarboneto aumenta a temperatura de fusão. O que leva a uma estimativa de que quanto maior a massa molecular do *n*-alcano maior a TIAC quando o mesmo estiver dissolvido em um solvente.

Os valores de temperatura de fusão obtidos serão necessários para estimar o valor da entalpia de fusão para cada componente dos sistemas, pois na literatura não foram encontrados dados experimentais dessa propriedade para os componentes em estudo, exceto para o C<sub>15</sub>.

Os valores de temperatura de ebulição serão utilizados em um dos métodos de estimação da viscosidade dos componentes puros. Os dados experimentais da temperatura de ebulição para cada constituinte estão apresentados na Tabela 4.3. Esses dados também foram extraídos do trabalho de Yaws & Narasimham (2009).

Tabela 4.3 – Valores  $T_b$  experimentais para o  $C_{15}$ ,  $C_{34}$ ,  $C_{36}$ ,  $C_{38}$ , e  $C_{40}$  (Yaws & Narasimham, 2009).

Componente	$T_b^{exp}$ (K)
$C_{15}H_{32}$	543,83
$C_{34}H_{70}$	755,15
$C_{36}H_{74}$	770,15
$C_{38}H_{78}$	784,15
$C_{40}H_{82}$	798,15

Analisando a Tabela 4.3, pode-se observar que quanto maior a cadeia do *n*-alcano maior a temperatura de ebulição, o que na estimativa da viscosidade leva a concluir à mesma tendência da TIAC, mas como normalmente o aumento da temperatura leva à diminuição da viscosidade este efeito pode ser minimizado pela temperatura.

#### 4.1.2 - Entalpia de fusão

A entalpia de fusão é uma das propriedades utilizadas no cálculo do equilíbrio sólido-líquido, fundamental no estudo da deposição parafínica. Won (1986) propôs uma correlação para estimar a entalpia de fusão de parafinas, dada pela Equação (16).

$$\Delta H_f = 0,597MT_f \quad (16)$$

Onde  $\Delta H_f$  é a entalpia de fusão em J/mol,  $M$  é a massa molecular da parafina em g/mol e  $T_f$  é a temperatura de fusão em K.

O valor da entalpia de fusão experimental do  $C_{15}$  foi retirado de Yaws & Lin (2009). Os valores estimados e experimentais obtidos de entalpia de fusão dos componentes parafínicos em estudo estão apresentados na Tabela 4.4.

Tabela 4.4 – Comparativo entre valores de  $\Delta H_f$  estimados e experimentais para  $C_{15}H_{32}$  e os calculados para os *n*-alcanos do  $C_{34}H_{70}$  ao  $C_{40}H_{82}$ .

Componente	$\Delta H_f^{exp}$ (kJ/mol)	$\Delta H_f^{est}$ (kJ/mol)	Erro  (%)
$C_{15}H_{32}$	34,600	36,153	4,5
$C_{34}H_{70}$	-	98,646	-
$C_{36}H_{74}$	-	105,322	-
$C_{38}H_{78}$	-	112,048	-
$C_{40}H_{82}$	-	188,803	-

A Tabela 4.4 mostra que, a extrapolação da correlação de Won (1986) foi realizada para estimar os valores da entalpia de fusão para os componentes parafínicos, a entalpia de fusão dos *n*-alcanos aumenta com o aumento da massa molecular, que era de se esperar devido ao apresentado pela Equação (16).

Devido à falta de dados experimentais, só foi possível calcular o erro percentual da correlação para o  $C_{15}$ , sendo o valor do erro encontrado de 4,5%, que para a modelagem a ser desenvolvida pode ser considerado pequeno.

As propriedades que serão apresentadas nos próximos sub-itens foram avaliadas em função da temperatura. As propriedades calculadas foram: a massa específica, viscosidade, condutividade térmica e capacidade calorífica.

Os dados experimentais para essas propriedades, visando comparar com os valores estimados, foram extraídos da base de dados do DIPPR através da utilização do programa DIADDEM Database v.1.1. Contudo, somente existem dados de propriedades nesse programa para o  $C_{15}$ . Dessa forma, a validação das correlações será realizada para o componente  $C_{15}$  e para os outros componentes será realizada a extrapolação.

#### 4.1.3 - Massa específica

Neste trabalho, a equação proposta por Yaws & Pike (2009) foi escolhida para se obter a massa específica dos *n*-alcanos puros. Essa equação é expressa por:

$$\rho = A_\rho B_\rho^{-\left(1-\frac{T}{C_\rho}\right)^n} \quad (17)$$

Na Equação (17),  $\rho$  é a massa específica em  $\text{g/cm}^3$ , os termos  $A_\rho$ ,  $B_\rho$ ,  $C_\rho$ , e  $n$  são coeficientes de regressão para cada componente, e  $T$  é a temperatura em K.. Os valores dos coeficientes experimentais para o  $\text{C}_{15}$  são mostrados na Tabela 4.5.

Tabela 4.5 –Valores dos coeficientes experimentais para o cálculo da massa específica do  $\text{C}_{15}$ , utilizando a correlação de Yaws & Pike (2009).

$A_\rho$	$B_\rho$	$C_\rho$	$n$
0,24140	0,25378	706,80	0,31579

Os resultados de massa específica para o  $\text{C}_{15}$ , obtidos utilizando a Equação (17), são mostrados na Tabela 4.6, bem como os valores obtidos pelo DIPPR e o desvio percentual da correlação de Yaws & Pike (2009).

Tabela 4.6 – Comparativo entre valores de massa específica estimados e experimentais.do  $\text{C}_{15}$ .

T (K)	$\rho^{DIPPR}$ ( $\text{kg/m}^3$ )	$\rho^{Y\&P}$ ( $\text{kg/m}^3$ )	Desvio  (%)
285,5	772,9884	773,5839	0,08
288,0	771,5014	771,8942	0,05
290,5	769,8021	770,2012	0,05
293,0	768,1028	768,5049	0,05
295,5	766,4034	766,8054	0,05
298,0	764,7041	765,1027	0,05
300,5	763,2172	763,3965	0,02
303,0	761,5178	761,687	0,02

De acordo com os resultados da Tabela 4.6, é possível perceber que a correlação utilizada se ajusta bem aos dados obtidos no DIPPR, apresentando desvios menores que 0,1%, indicando que a correlação é capaz de estimar adequadamente a massa específica de *n*-alcanos.

O trabalho de Yaws & Pike (2009) também contém os coeficientes de regressão para os outros alcanos dos sistemas binários, entretanto eles não são baseados em dados experimentais. Os valores desses coeficientes estão apresentados na Tabela 4.7.



Tabela 4.7 –Valores dos coeficientes experimentais para o cálculo da massa específica do  $C_{34}$ ,  $C_{36}$ ,  $C_{38}$ , e  $C_{40}$  utilizando a correlação de Yaws & Pike (2009).

Componente	$A_\rho$	$B_\rho$	$C_\rho$	$n$
$C_{34}H_{70}$	0,23433	0,25433	950,88	0,28571
$C_{36}H_{74}$	0,23437	0,25534	986,42	0,28571
$C_{38}H_{78}$	0,23440	0,24879	1001,41	0,28571
$C_{40}H_{82}$	0,23443	0,24895	1016,35	0,28571

Analisando a Tabela 4.7 percebe-se que a massa específica dos  $n$ -alcenos estudados não terá grande diferença entre si.

#### 4.1.4 - Viscosidade

Na determinação da viscosidade  $\eta$  de componentes orgânicos puros, testou-se a correlação de Sastri-Rao, por esse ser o método mais recomendado por Poling *et al.* (2001) para estimar a viscosidade à baixas temperaturas. Essa correlação é expressa por:

$$\eta = \eta_b (P^{sat})^{-N} \quad (18)$$

Onde  $\eta$  é a viscosidade em mPa.s.  $P^{sat}$  é a pressão de vapor em atm, dada por:

$$\ln P^{sat} = (4,5398 + 1,0309 \ln T_b) \times \left[ 1 - \frac{\left(3 - \frac{2T}{T_b}\right)^{0,19}}{\left(\frac{T}{T_b}\right)} - 0,38 \left(3 - \frac{2T}{T_b}\right)^{0,19} \ln \left(\frac{T}{T_b}\right) \right] \quad (19)$$

Segundo Poling *et al.* (2001), a Equação (19) não é a mais precisa para estimar a pressão de vapor, entretanto ela deve ser usada com a Equação (18). Isso porque as contribuições de grupos usadas para estimar  $\eta_B$  e  $N$  foram determinadas quando  $P^{sat}$  foi calculada com a Equação (19).

Na Equação (18),  $\eta_b$  é a viscosidade (mPa.s) do componente puro à temperatura do ponto de bolha  $T_b$ .  $\eta_b$  é determinada pela equação:

$$\eta_b = \sum \Delta\eta_b + \sum \Delta\eta_{b\_corr} \quad (20)$$

E o parâmetro  $N$  é determinado por:

$$N = 0,2 + \sum \Delta N + \sum \Delta N_{corr} \quad (21)$$

Os valores referentes às contribuições de grupos para o cálculo de  $\eta_B$  e  $N$  são mostrados na Tabela 4.8.

Tabela 4.8 – Valores de contribuição de grupos para o método Sastri-Rao (Poling *et al.*, 2001).

Grupo	$\Delta\eta_b$	$\Delta N$
-CH <sub>3</sub>	0,105	0,000
-CH <sub>2</sub> -	0,000	0,000

Para n-alcenos com  $C > 8$ :  $\Delta N_{corr} = 0,050$

Os dados experimentais de viscosidade, extraídos da base de dados do DIPPR, e os valores estimados para o C<sub>15</sub> utilizando o método Sastri-Rao são mostrados na Tabela 4.9.

Tabela 4.9 – Comparativo entre valores de viscosidade estimados e experimentais do C<sub>15</sub>, utilizando o método Sastri-Rao

T (K)	$\eta^{exp}$ (kg/m <sup>3</sup> )	$\eta^{est}$ (kg/m <sup>3</sup> )	Erro  (%)
285,5	3,31	2,40	27,5
288,0	3,13	2,29	26,7
290,5	2,97	2,19	26,2
293,0	2,82	2,10	25,7
295,5	2,68	2,01	25,1
298,0	2,55	1,92	24,6
300,5	2,43	1,84	24,1
303,0	2,31	1,77	23,4

Observando a Tabela 4.9, é possível perceber que a correlação testada apresenta erros superiores a 20%. De acordo com Poling *et al.* (2001), essa correlação só é adequada quando apresenta erros de no máximo 15%. Nesse caso, a correlação de Sastri-Rao foi descartada e utilizou-se a correlação experimental proposta por Yaws & Dang (2009), dada por:

$$\eta \text{ (cP)} = 10^{\left(A_\eta + \frac{B_\eta}{T} + C_\eta T + D_\eta T^2\right)} \quad (22)$$

Os termos  $A_\eta$ ,  $B_\eta$ ,  $C_\eta$ , e  $D_\eta$  são coeficientes de regressão para cada componente e  $T$  é a temperatura em K.. Os valores dos coeficientes experimentais para o  $C_{15}$  são mostrados na Tabela 4.10.

Tabela 4.10 –Valores dos coeficientes experimentais para o cálculo da viscosidade do  $C_{15}$ , utilizando a correlação de Yaws & Dang (2009).

$A_\eta$	$B_\eta$	$C_\eta$	$D_\eta$
-7,8643	1479,8	1,4720E-2	-1,2148E-5

Essa correlação foi escolhida devido ao trabalho de Yaws & Dang (2009) utilizar mais referências na construção da correlação, além de apresentar valores de coeficientes para os outros hidrocarbonetos além do  $C_{15}$ , o que o DIADDEM Database v.1.1 não contém.

A Tabela 4.11 apresenta os valores estimados de viscosidade para o  $C_{15}$  em função da temperatura, ao utilizar a correlação de Yaws & Dang (2009), e inclui também os desvios desses valores em relação aos valores estimados pela correlação experimental do DIPPR.

Tabela 4.11 – Comparativo entre valores de viscosidade obtidos para o  $C_{15}$ , utilizando o DIPPR e a correlação de Yaws & Dang (2009).

T (K)	$\eta^{DIPPR}$ (kg/m <sup>3</sup> )	$\eta^{Y\&D}$ (kg/m <sup>3</sup> )	Desvio  (%)
285,5	3,310	3,398	2,7
288,0	3,130	3,204	2,4
290,5	2,970	3,025	1,8
293,0	2,820	2,859	1,4
295,5	2,680	2,707	1,0
298,0	2,550	2,566	0,6
300,5	2,430	2,435	0,2
303,0	2,310	2,314	0,2

Os desvios encontrados da correlação utilizada em relação ao DIPPR foram pequenos, menores que 3%, confirmando a equivalência entre as duas correlações experimentais. Yaws & Dang (2009) também propuseram coeficientes de regressão para os outros alcanos analisados, contudo não são baseados em dados experimentais. Os valores desses coeficientes estão apresentados na Tabela 4.12.

Tabela 4.12 –Valores dos coeficientes experimentais para o cálculo da viscosidade do C<sub>34</sub>, C<sub>36</sub>, C<sub>38</sub>, e C<sub>40</sub> utilizando a correlação de Yaws & Dang (2009).

Componente	A <sub>η</sub>	B <sub>η</sub>	C <sub>η</sub>	D <sub>η</sub>
C <sub>34</sub> H <sub>70</sub>	-9,6117	2070,8	1,4167E-2	-8,5216E-6
C <sub>36</sub> H <sub>74</sub>	-9,0759	2021,1	1,2922E-3	-7,6094E-6
C <sub>38</sub> H <sub>78</sub>	-8,0766	1875,0	1,0946E-2	-6,3432E-6
C <sub>40</sub> H <sub>82</sub>	-7,4269	1769,3	9,6223E-3	-5,4633E-6

#### 4.1.5 - Condutividade térmica

A correlação experimental proposta por Yaws (2009) para estimar a condutividade térmica de componentes orgânicos puros *k* é dada por:

$$k \text{ (W/m.K)} = A_k + B_k T + C_k T^2 \quad (23)$$

Os termos *A<sub>k</sub>*, *B<sub>k</sub>*, e *C<sub>k</sub>* são coeficientes de regressão para cada componente e *T* é a temperatura em K.. Os valores dos coeficientes experimentais para o C<sub>15</sub> são mostrados na Tabela 4.13.

Tabela 4.13 –Valores dos coeficientes experimentais para o cálculo da condutividade térmica do C<sub>15</sub>, utilizando a correlação de Yaws (2009).

A <sub>k</sub>	B <sub>k</sub>	C <sub>k</sub>
0,1996	-2E-4	-9,2519E-22

A correlação Yaws (2009) foi escolhida devido a esse autor utilizar mais referências na construção da correlação, além de apresentar valores de coeficientes da equação de regressão para os outros hidrocarbonetos além do C<sub>15</sub>, o que o DIADDEM Database v.1.1 não contém.

A Tabela 4.14 apresenta os valores estimados de condutividade térmica para o C<sub>15</sub> em função da temperatura, ao utilizar a correlação de Yaws (2009), e inclui também os desvios percentuais desses valores em relação ao DIPPR.

Tabela 4.14 – Comparativo entre valores de condutividade térmica obtidos para o C<sub>15</sub>, utilizando o DIPPR e a correlação de Yaws (2009).

T (K)	$k^{DIPPR}$ (W/m.K)	$k^Y$ (W/m.K)	Desvio (%)
285,5	0,1439	0,1425	0,99
288,0	0,1434	0,1420	0,97
290,5	0,1428	0,1415	0,94
293,0	0,1423	0,1410	0,91
295,5	0,1417	0,1405	0,87
298,0	0,1412	0,1400	0,85
300,5	0,1407	0,1395	0,82
303,0	0,1401	0,1390	0,79

Os desvios encontrados da correlação utilizada em relação ao DIPPR foram pequenos, menores que 1%, mostrando a equivalência entre as duas fontes de dados. Yaws (2009) também propôs coeficientes de regressão para os outros alcanos deste trabalho, entretanto eles não são baseados em dados experimentais. Os valores desses coeficientes estão apresentados na Tabela 4.15.

Tabela 4.15 – Valores dos coeficientes experimentais para o cálculo da condutividade térmica do C<sub>34</sub>, C<sub>36</sub>, C<sub>38</sub>, e C<sub>40</sub> utilizando a correlação de Yaws (2009).

Componente	A <sub>k</sub>	B <sub>k</sub>	C <sub>k</sub>
C <sub>34</sub> H <sub>70</sub>	0,2559	-2,5E-4	0
C <sub>36</sub> H <sub>74</sub>	0,2578	-2,5E-4	0
C <sub>38</sub> H <sub>78</sub>	0,2592	-2,5E-4	0
C <sub>40</sub> H <sub>82</sub>	0,2599	-2,5E-4	0

#### 4.1.6 - Capacidade calorífica

A correlação Rùzicka-Domalski (Poling *et al.*, 2001) foi utilizada para estimar a capacidade calorífica dos n-alcenos puros. Essa correlação utiliza contribuição de grupos e expressa a capacidade calorífica  $C_p$  (J/mol.K) como:

$$C_p = R \left[ U + W \left( \frac{T}{100} \right) + Y \left( \frac{T}{100} \right)^2 \right] \quad (24)$$

Onde  $R$  é a constante dos gases e  $T$  é a temperatura em  $K$ . Os parâmetros  $U$ ,  $W$  e  $Y$  são obtidos através das equações:

$$U = \sum_{i=1}^{n_t} n_i u_i \quad W = \sum_{i=1}^{n_t} n_i w_i \quad Y = \sum_{i=1}^{n_t} n_i y_i \quad (25)$$

Onde  $n_i$  é o número de grupos do tipo  $i$ , e os parâmetros  $u_i$ ,  $w_i$  e  $y_i$  são apresentados na Tabela 4.16.

Tabela 4.16 – Valores de contribuição de grupos para o método de Růzicka-Domalski (Poling *et al.*, 2001).

Grupo	$u_i$	$w_i$	$y_i$
-CH <sub>3</sub>	3,8452	-0,33997	0,19489
-CH <sub>2</sub> -	2,7972	-0,054967	0,10679

Na Tabela 4.17 são apresentados os valores estimados de capacidade calorífica pela correlação Růzicka-Domalski, os valores obtidos no programa DIADEM Database, e o erro percentual da correlação escolhida. Os erros calculados foram menores que 3%, mostrando que a correlação utilizada é capaz de estimar a capacidade calorífica de um alcano de cadeia normal de forma bastante precisa. Sendo assim, o método de Růzicka-Domalski também foi utilizado para fazer a extrapolação para os componentes mais pesados.

Tabela 4.17 – Comparativo entre valores estimados e experimentais da capacidade calorífica do C<sub>15</sub>.

T (K)	$C_p^{exp}$ (J/kg.K)	$C_p^{est}$ (J/kg.K)	Erro  (%)
285,5	2180,09	2135,69	2,04
288,0	2187,10	2144,30	1,96
290,5	2194,12	2153,00	1,87
293,0	2201,23	2161,79	1,79
295,5	2208,34	2170,66	1,71
298,0	2215,54	2179,63	1,62
300,5	2222,74	2188,67	1,53
303,0	2229,99	2197,81	1,44

## 4.2 - Estimação de propriedades de misturas binárias de *n*-alcanos

Na determinação das propriedades de um óleo parafínico geralmente são utilizadas correlações com parâmetros experimentais que dependem do óleo a ser analisado. Com o objetivo de estimar os valores das propriedades físicas, térmicas e de transporte não possuindo dados experimentais, foram utilizados os valores de propriedades de componentes puros estimados no Item 4.1 e regras de misturas presentes na literatura.

Dessa maneira, o objetivo foi que com apenas a composição de *n*-alcanos e a fração molar de cada um desses constituintes na mistura, essa mistura de hidrocarbonetos fosse caracterizada, com valores de propriedades necessárias à simulação do escoamento de um óleo parafínico em um duto.

Os resultados de propriedades para misturas parafínicas do sistema 3 obtidos neste trabalho foram comparados aos dados presentes no trabalho de Svendsen (1993). Isso porque os constituintes de ambas as misturas apresentam valores próximos de massa molecular. A Tabela 4.18 apresenta a composição das misturas analisadas.

Tabela 4.18 – Composição das misturas analisadas.

Este trabalho (Sistema 3)		Svendsen (1993)		Fração mássica
Componente	M <sub>i</sub> (kg/kmol)	Componente	M <sub>i</sub> (kg/kmol)	
C <sub>15</sub>	212,42	X	215	0,85
C <sub>38</sub>	535,03	Y	530	0,15

Os constituintes da mistura estudada por Svendsen (1993) não foram especificados quanto à nomenclatura, somente foram fornecidas as massas moleculares. Sendo assim, neste trabalho esses constituintes foram nomeados de X e Y.

Inicialmente, as propriedades de massa específica, viscosidade, condutividade térmica e capacidade calorífica para o sistema 3 foram calculadas, e os seus valores foram comparados com os dados de Svendsen (1993). Em seguida, foi feito um estudo sobre a influência da massa molecular e da fração molar do componente parafínico depositante da mistura no comportamento das propriedades em relação à temperatura.

#### 4.2.1 - Massa específica

Segundo Svendsen (1993), a massa específica do óleo  $\rho_m$  pode ser determinada admitindo-se uma relação linear com a temperatura:

$$\rho_m = a_m(T - T_{ref}) + \rho_{ma} \quad (26)$$

Onde  $a_m$  e  $\rho_{ma}$  são parâmetros determinados experimentalmente para cada tipo de óleo, e  $T_{ref}$  é a temperatura de referência (K).

Quando não há a possibilidade de obtenção dos parâmetros da Equação (26), a massa específica da mistura de *n*-alcanos pode ser obtida através da utilização dos valores dos componentes puros e de uma regra de mistura. Neste trabalho, uma regra de mistura clássica foi utilizada para se obter a massa específica de mistura dos sistemas estudados. Essa regra é expressa por:

$$V_m = \sum_i x_i V_i \quad (27)$$

onde  $V_m$  é o volume molar da mistura ( $\text{cm}^3/\text{mol}$ ),  $x_i$  é a fração molar do componente *i* na mistura, e  $V_i$  é o volume molar do componente puro ( $\text{cm}^3/\text{mol}$ ).

A Equação (27) pode ser utilizada para obter uma expressão para a massa específica da mistura, dada por:

$$\rho_m = \frac{\sum_i x_i M_i}{\sum_i x_i \frac{M_i}{\rho_i}} \quad (28)$$

onde  $\rho_m$  é a massa específica da mistura ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ),  $x_i$  é a fração molar do componente *i* na mistura, e  $M_i/\rho_i$  é o volume molar do componente puro ( $\text{cm}^3/\text{mol}$ ).

Os resultados obtidos de massa específica para o sistema 3 e o desvio em relação aos valores da literatura são mostrados na Tabela 4.19. Os desvios encontrados foram menores que 10%, valores aceitáveis tendo em vista processos de deposição. Com isso os resultados se mostraram satisfatórios.



Tabela 4.19 – Comparativo entre as massas específicas das misturas (kg/m<sup>3</sup>).

T (K)	Svensen (1993)	Este trabalho	Desvio  %
285,5	859,88	780,64	9,22
288,0	858,25	779,17	9,21
290,5	856,63	777,70	9,21
293,0	855,00	776,22	9,21
295,5	853,38	774,74	9,21
298,0	851,75	773,26	9,21
300,5	850,13	771,77	9,22
303,0	848,50	770,28	9,22

A Tabela 4.19 mostra que o desvio entre as correlações é constante e igual 9,2%, o que indica uma subestimação da correlação utilizada neste trabalho em relação à de Svendsen (1993). Em sendo possível confirmar os dados experimentais, é possível corrigir através do desvio o erro de uma das correlações.

#### 4.2.2 - Viscosidade

Na determinação da viscosidade de uma mistura de líquidos, quase todos os métodos de estimação necessitam dos valores de viscosidade dos componentes puros. Dentre esses, um dos métodos mais utilizados e de boa precisão é o método de Grunberg-Nissan (Poling *et al.* 2001). Esse método será utilizado na estimação da viscosidade média da mistura de parafinas, sendo a mesma expressa por:

$$\ln \eta_m = \sum x_i \ln \eta_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_i x_j G_{ij} \quad (29)$$

onde  $\eta_m$  é a viscosidade da mistura (cP),  $x_i$  é a fração molar do componente  $i$  e  $G_{ij}$  é um parâmetro de interação que é função dos componentes  $i$  e  $j$ , como também da temperatura.

Para uma mistura binária, a Equação (29) se torna:

$$\ln \eta_m = x_1 \ln \eta_1 + x_2 \ln \eta_2 + x_1 x_2 G_{12} \quad (30)$$

O procedimento de cálculo é organizado na seguinte sequência:

1. Para uma mistura binária de *i* e *j*, selecionar como *i* o componente com o maior número de átomos de carbono (no caso de *n*-parafinas).
2. Em seguida, calcular  $\sum \Delta_i$  e  $\sum \Delta_j$  utilizando os valores de contribuição de grupos da Tabela 4.20.

Tabela 4.20 – Valores de contribuição de grupos do método Grunberg-Nissan para  $G_{ij}$  à 298K (Poling *et al.*, 2001).

Grupo	$\Delta_i$
-CH <sub>3</sub>	-0,100
-CH <sub>2</sub> -	0,096

3. Calcula-se Z utilizando:

$$Z = \frac{(0,3161)(N_{Ci} - N_{Cj})^2}{N_{Ci} + N_{Cj}} - (0,3161)(N_{Ci} - N_{Cj}) \quad (31)$$

Na qual  $N_{Ci}$  e  $N_{Cj}$  representam o número de carbonos do componente *i* e *j*, respectivamente.

4. Calcula-se  $G_{ij}$  com:

$$G_{ij}(298K) = \sum \Delta_i - \sum \Delta_j + Z \quad (32)$$

O termo  $G_{ij}$  é função da temperatura. Sendo assim, o  $G_{ij}$  (298 K) pode ser corrigido através da equação:

$$G_{ij}(T) = 1 - [1 - G_{ij}(298K)] \frac{573 - T(K)}{275} \quad (33)$$

E por fim, uma expressão para a viscosidade a uma temperatura *T* pode ser obtida substituindo a Equação (33) na Equação (30):

$$\eta_m = \exp \left\{ x_1 \ln \eta_1 + x_2 \ln \eta_2 + x_1 x_2 \left\{ 1 - [1 - G_{12}(298K)] \left[ \frac{573 - T(K)}{275} \right] \right\} \right\} \quad (34)$$

A Tabela 4.21 contém os valores de viscosidade estimados para o sistema 3, utilizando a Equação (34), os dados da literatura e os desvios entre esses valores. Observando os resultados dos desvios, pode-se perceber que o método utilizado forneceu valores de viscosidade bem próximos aos da literatura.

Tabela 4.21 – Comparativo entre as viscosidades das misturas de Svendsen (1993) e deste trabalho (cP).

T (K)	Svendsen (1993)	Este trabalho	Desvio  %
285,5	4,77	4,70	1,4
288,0	4,44	4,42	0,6
290,5	4,15	4,16	0,2
293,0	3,88	3,92	1,0
295,5	3,63	3,70	1,7
298,0	3,41	3,49	2,4
300,5	3,21	3,30	3,0
303,0	3,02	3,13	3,7

Analisando a Figura 4.21 pode-se observar que o desvio entre as duas correlações é menor que 3,7%, mostrando uma boa relação entre os dois métodos.

#### 4.2.3 - Condutividade térmica

A condutividade térmica de componentes puros pode ser estimada a partir da correlação de Yaws (2009). Para a determinação da condutividade térmica de uma mistura  $k_m$ , a correlação de Vredeveld (Poling *et al.*, 2001) foi utilizada:

$$k_m = \left( \sum_i x_i k_i^{-2} \right)^{-1/2} \quad (35)$$

onde  $k_m$  é a condutividade térmica da mistura (W/m.K),  $x_i$  é a fração molar do componente  $i$  e  $k_i$  é a condutividade térmica do componente  $i$  puro (W/m.K).

Os resultados de condutividade térmica para o sistema 3 em função da temperatura estão apresentados na Tabela 4.22. Os valores calculados de condutividade térmica da mistura C<sub>15</sub>-C<sub>38</sub> apresentaram o comportamento esperado, diminuir com a temperatura. Contudo,

Svendsen (1993) considerou que essa propriedade se mantinha constante durante o processo, isso porque o seu valor varia pouco no intervalo de temperatura considerado, o que também foi observado neste trabalho. Os valores de condutividade encontrados se aproximaram dos dados da literatura, mostrando a boa adequação da correlação escolhida, apresentando desvios menores que 7%.

Tabela 4.22 – Comparativo entre as condutividades térmicas das misturas (W/m.K).

T (K)	Svendsen (1993)	Este trabalho	Desvio  %
285,5	0,134	0,1433	6,9
288,0	0,134	0,1428	6,6
290,5	0,134	0,1423	6,2
293,0	0,134	0,1418	5,9
295,5	0,134	0,1414	5,5
298,0	0,134	0,1409	5,1
300,5	0,134	0,1404	4,8
303,0	0,134	0,1399	4,4

#### 4.2.4 - Capacidade calorífica

A correlação de Rùzicka-Domalski (Poling *et al.*, 2001) foi utilizada para estimar a capacidade calorífica dos *n*-alcanos puros. Para a estimacão da capacidade calorífica da mistura utilizou-se a regra clássica de mistura:

$$C_{p,m} = \sum_i x_i C_{p,i} \quad (36)$$

onde  $C_{p,m}$  é a condutividade térmica da mistura (J/mol.K),  $x_i$  é a fração molar do componente  $i$  e  $C_{p,i}$  é a condutividade térmica do componente puro  $i$  (J/mol.K).

Os resultados de capacidade calorífica estimados para o sistema 3, em função da temperatura, estão apresentados na Tabela 4.23. Svendsen (1993) também considerou que essa propriedade se mantinha constante durante o processo. O que também foi observado neste trabalho, pois de acordo com a Tabela 4.23 é possível observar que os valores de capacidade calorífica variaram pouco no intervalo de temperatura considerado.

Svendsen (1993) em seu trabalho não mencionou como foi realizada a determinação dessa propriedade, além de que os resultados obtidos apresentaram desvios de no máximo 15% em relação aos dados da literatura, portanto permitindo não descartar a correlação escolhida.

Tabela 4.23 – Comparativo entre as capacidades caloríficas das misturas (J/kg.K).

<b>T (K)</b>	<b>Svendsen (1993)</b>	<b>Este trabalho</b>	<b> Desvio  %</b>
285,5	1920	2149,71	12,0
288,0	1920	2157,77	12,4
290,5	1920	2165,91	12,8
293,0	1920	2174,14	13,2
295,5	1920	2182,44	13,7
298,0	1920	2190,83	14,1
300,5	1920	2199,30	14,5
303,0	1920	2207,85	15,0

### 4.3 - Influência da massa molecular nas propriedades de mistura

A massa molecular e a fração molar de ambos os constituintes de uma mistura influenciam as propriedades da mistura. O que pode inferir de maneira significativa o processo de precipitação e deposição parafínica.

Com o objetivo de avaliar o comportamento das propriedades de quatro sistemas binários, Tabela 4.24 (alvo de estudo de simulação da deposição no Capítulo 6), modificando o componente depositante da mistura, as seguintes propriedades foram plotadas em função do intervalo de temperatura no qual ocorre o fenômeno: massa específica, viscosidade, condutividade térmica, e capacidade calorífica.

Tabela 4.24 – Sistemas binários escolhidos para a realização da simulação da deposição de parafinas.

Sistema	Solvente	Depositante
1	C <sub>15</sub>	C <sub>34</sub>
2		C <sub>36</sub>
3		C <sub>38</sub>
4		C <sub>40</sub>

Neste estudo, somente a massa molecular do componente parafínico depositante variou. A fração mássica do solvente foi mantida em 0,85 e, portanto, a fração do componente depositante foi de 0,15.

#### 4.3.1 - Massa específica

No gráfico da Figura 4.1, obtido através da utilização da Equação (28), é possível observar o comportamento linear da massa específica dos sistemas binários em função da temperatura, confirmando que ocorre a diminuição da massa específica da mistura com o aumento da temperatura. O gráfico também mostra a pouca diferença de massa específica entre os binários, em parte devido a pouca diferença de massa molecular dos componentes mais pesados e, outra parte, devido à fração mássica desse constituinte mais pesado ser de apenas 0,15.

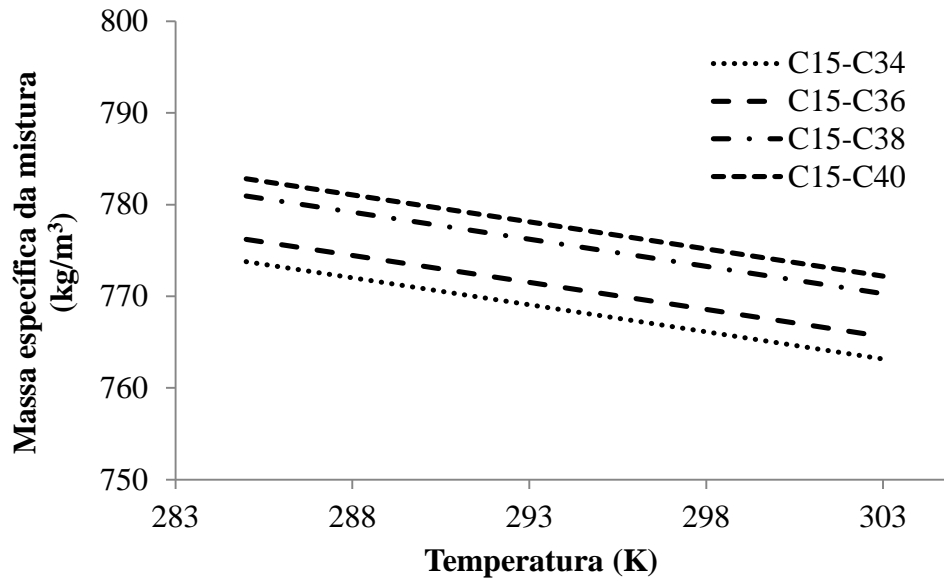


Figura 4.1 - Comportamento da massa específica dos sistemas binários parafínicos em função da temperatura.

#### 4.3.2 - Viscosidade

A viscosidade é uma propriedade importante que afeta o valor do número de Reynolds, e consequentemente influencia no regime de escoamento. As curvas de viscosidade em função da temperatura para cada sistema parafínico, obtidas através da Equação (34), são apresentadas na Figura 4.2

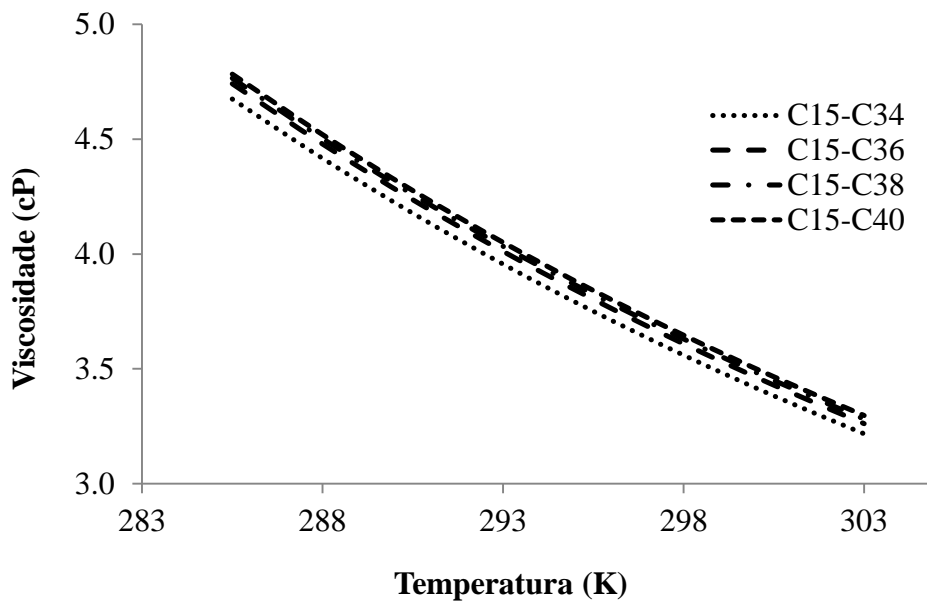


Figura 4.2 - Comportamento da viscosidade dos sistemas binários parafínicos em função da temperatura.

O comportamento das curvas de viscosidade encontrado foi o esperado, pois esta propriedade diminui com o aumento da temperatura. E ainda foi possível perceber que quando a massa molecular do componente parafínico depositante aumenta a viscosidade da mistura também aumenta. Contudo, os valores de viscosidade encontrados para os binários em estudo são próximos.

### 4.3.3 - Condutividade térmica

As curvas de condutividade térmica em função da temperatura para cada sistema binário, obtidas através da Equação (35), são apresentadas na Figura 4.3. De acordo com as curvas, a condutividade térmica diminui linearmente com o aumento da temperatura, isso pode ser explicado pelo afastamento das moléculas umas das outras, dificultando a transferência de calor entre elas. E ainda, com o aumento da massa molecular deveria ocorrer o aumento da condutividade térmica, provocado pelo aumento da cadeia parafínica, contudo esse tendência não pode ser observada na Figura 4.3, devido à sobreposição das curvas. Dessa forma, ao utilizar a correlação de Sastri (Poling *et al.*, 2001) os resultados dessa estimativa se encontram condizentes com os da literatura.

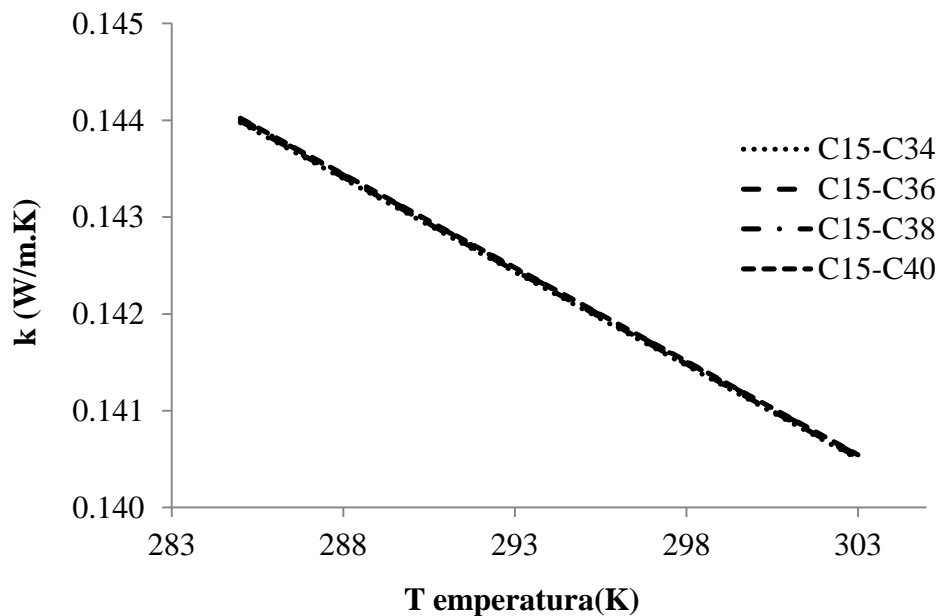


Figura 4.3 - Comportamento da condutividade térmica dos sistemas binários parafínicos em função da temperatura.

Os valores de condutividade térmica obtidos para os sistemas em estudo mostram que houve pouca variação dessa propriedade no intervalo de temperatura avaliado, sendo de



aproximadamente 2%. E ainda, que a variação da massa molecular dos componentes depositantes estudados influenciou pouco a condutividade, apresentando curvas praticamente sobrepostas na Figura 4.3.

#### 4.3.4 - Capacidade calorífica

A capacidade calorífica é a propriedade termodinâmica que expressa a quantidade de energia necessária para se elevar em um grau um mol da substância. A capacidade calorífica aumenta com a massa molecular do componente puro, ou seja, é necessário fornecer uma maior quantidade de energia para que uma molécula mais pesada aumente em um grau a sua temperatura.

A Figura 4.4 mostra a variação da capacidade calorífica dos sistemas parafínicos em função da temperatura. Como já esperado, o comportamento das curvas para os binários é crescente em relação ao aumento da temperatura. Com isso é possível perceber que a uma temperatura mais elevada fica cada vez mais difícil se aumentar ainda mais a temperatura da mistura parafínica, sendo necessário fornecer uma maior quantidade de energia à mistura.

De acordo com a Figura 4.4, a diferença entre as massas moleculares dos componentes pesados não influenciaram de forma significativa o valor da capacidade calorífica, pois foram obtidas curvas sobrepostas umas as outras.

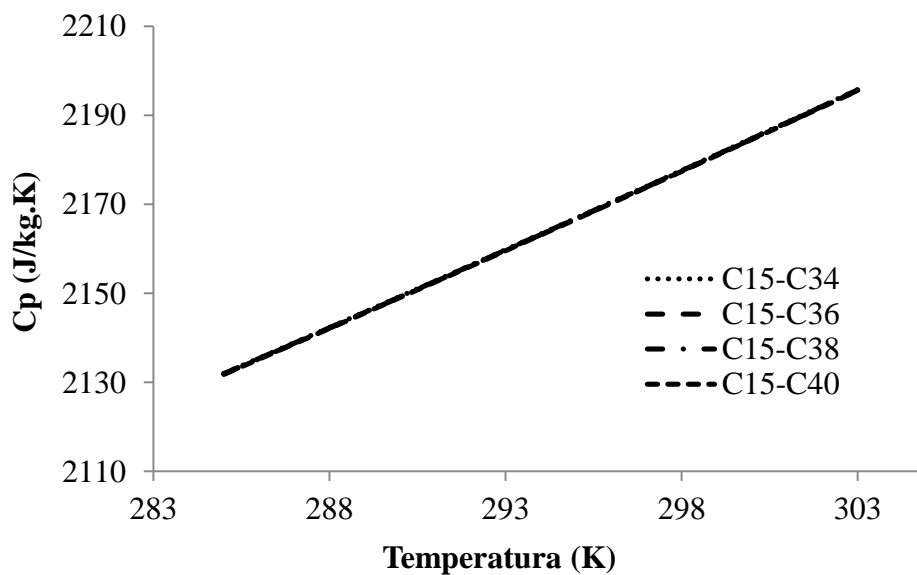


Figura 4.4 - Comportamento da capacidade calorífica dos sistemas binários parafínicos em função da temperatura.

#### **4.4 - Conclusão**

A estimação de propriedades de componentes puros, tais como entalpia de fusão, massa específica, viscosidade, condutividade térmica e capacidade calorífica, foi realizada com o objetivo de fornecer valores de propriedades dos constituintes de sistemas parafínicos binários para estimar os valores das propriedades de mistura desses sistemas. Isso porque, tanto dados experimentais de todos os componentes puros, bem como os de misturas de parafinas analisados neste trabalho, não estão disponíveis na literatura. Os desvios dos valores estimados para o C<sub>15</sub> em relação aos dados experimentais foi de no máximo 4,5%. Diante desse resultado, uma extrapolação das correlações foi realizada para os outros *n*-alcenos de cadeia maior por se tratar de uma série homóloga.

Dados de propriedades de uma mistura semelhante ao sistema 3 (C<sub>15</sub>-C<sub>38</sub>) estão disponíveis na literatura. Portanto, visando avaliar os métodos de estimação de propriedades de mistura utilizados, os valores das propriedades do sistema 3 foram comparados com os dados da literatura. Os resultados comparativos mostraram que os valores estimados não divergem de maneira significativa dos da literatura, apresentando desvios de no máximo 15%, valores satisfatórios para o processo de deposição.

Dessa maneira, pode-se considerar que as correlações escolhidas foram capazes de estimar as propriedades de um mistura parafínica. Sendo essas propriedades necessárias para realizar a simulação de condições de escoamento e estudar o comportamento da deposição ao se modificar os valores das variáveis do processo ou ao se alterar os valores das propriedades físicas, termodinâmicas, térmicas e de escoamento. Com isso, consideramos que a metodologia de estimação de propriedades foi validada.

O estudo da influência da massa molecular da mistura foi importante, pois foi possível perceber o comportamento das propriedades em função da temperatura e também ao se modificar a massa molecular do componente parafínico que se deposita. As propriedades de massa específica e viscosidade foram as mais afetadas com essa mudança de massa molecular do que a condutividade térmica e a capacidade calorífica. Contudo, a diferença entre os valores das propriedades dos sistemas binários estudados foi pequena. A influência dessa pequena diferença entre os valores de propriedades dos binários na deposição parafínica será abordada no Capítulo 6.

---

## **Capítulo 5**

# **Equilibrio sólido-líquido de sistemas parafínicos**

---

## 5. Equilíbrio sólido-líquido de sistemas parafínicos

A estimação da temperatura de início de aparecimento dos cristais (TIAC), que é a temperatura, durante o resfriamento, na qual o primeiro cristal de parafina é detectado, é fundamental no projeto das instalações da produção e do transporte de hidrocarbonetos. Para isso, um modelo termodinâmico é necessário para estimar as condições nas quais ocorre a deposição.

### 5.1 - Modelo de Won

Um modelo utilizado para efetuar o cálculo do equilíbrio depósito-óleo foi o proposto por Won (1986). Won utilizou um modelo de coeficiente de atividade e se baseou na teoria de solução regular, a qual considera que todos os componentes da fase sólida são miscíveis em todas as proporções, para determinar os coeficientes de atividade a partir de parâmetros de solubilidade dos componentes individuais. Won assumiu que as capacidades caloríficas das fases líquida e sólida são iguais.

Com essa consideração a Equação (11), é reduzida a:

$$\frac{x_i^S}{x_i^L} = \frac{\gamma_i^L}{\gamma_i^S} \exp \left[ \frac{\Delta H_{f,i}}{RT} \left( 1 - \frac{T}{T_{f,i}} \right) \right] \quad (37)$$

e considerando a fase sólida como ideal:

$$\frac{1}{x_i^L \gamma_i^L} = \exp \left[ \frac{\Delta H_{f,i}}{RT} \left( 1 - \frac{T}{T_{f,i}} \right) \right] \quad (38)$$

O coeficiente de atividade  $\gamma_i^L$  é determinado pela equação (Won, 1993):

$$\ln \gamma_i^L = \frac{V_i^L (\bar{\delta}^L - \delta_i^L)^2}{RT} \quad (39)$$

Onde  $V_i^L$  é o volume molar do componente  $i$  no estado líquido, a 25°C, que será considerado constante para as equações seguintes:

$$V_i^L = \frac{M_i}{\rho_{i,25^\circ C}^L} \quad (40)$$

Na qual,  $\rho_{i,25^\circ C}^L$  é a massa específica na fase líquida (cm<sup>3</sup>/mol) do componente  $i$  na temperatura de 25°C, calculada pela seguinte expressão:

$$\rho_{i,25^{\circ}C}^L = 0,8155 + 0,6272 \times 10^{-4}M_i - 13,06/M_i \quad (41)$$

Na Equação (39),  $\delta_i^L$  é o parâmetro de solubilidade do componente  $i$  no estado líquido e  $\bar{\delta}^L$  é o parâmetro de solubilidade médio da mistura na fase líquida, dado por:

$$\bar{\delta}^L = \sum_i \phi_i^L \delta_i^L \quad (42)$$

Sendo que  $\phi_i^L$  é a fração volumétrica do componente  $i$  na fase líquida. Os valores dos parâmetros de solubilidade individuais foram extraídos da Tabela 5.1.

Tabela 5.1 – Valores dos parâmetros de solubilidade (cal/cm<sup>3</sup>)<sup>0,5</sup> de componentes parafínicos utilizados no modelo de Won (1986).

Componente	$\delta_i^L$
C <sub>15</sub>	7,96
C <sub>34</sub>	8,29
C <sub>36</sub>	8,31
C <sub>38</sub>	8,33
C <sub>40</sub>	8,35

Isolando o  $\gamma_i^L$  na Equação (39) e substituindo na Equação (38), obtém-se:

$$\frac{1}{x_i^L} = \exp \left[ \frac{V_i^L (\bar{\delta}^L - \delta_i^L)^2}{RT} + \frac{\Delta H_{f,i}}{RT} \left( 1 - \frac{T}{T_{f,i}} \right) \right] \quad (43)$$

Aplicando o logaritmo na Equação (43):

$$\ln \frac{1}{x_i^L} = \frac{V_i^L (\bar{\delta}^L - \delta_i^L)^2}{RT} + \frac{\Delta H_{f,i}}{RT} \left( 1 - \frac{T}{T_{f,i}} \right) \quad (44)$$

$$-RT \ln x_i^L = V_i^L (\bar{\delta}^L - \delta_i^L)^2 + \Delta H_{f,i} \left( 1 - \frac{T}{T_{f,i}} \right) \quad (45)$$

$$T \left( -R \ln x_i^L + \frac{\Delta H_{f,i}}{T_{f,i}} \right) = V_i^L (\bar{\delta}^L - \delta_i^L)^2 + \Delta H_{f,i} \quad (46)$$

E isolando o  $T$  na Equação (46), obtém-se a expressão para o cálculo da TIAC:

$$TIAC = T = \frac{V_i^L (\bar{\delta}^L - \delta_i^L)^2 + \Delta H_{f,i}}{-R \ln x_i^L + \frac{\Delta H_{f,i}}{T_{f,i}}} \quad (47)$$

## 5.2 - Influência da massa molecular na TIAC

A massa molecular da parafina é um dos fatores que influenciam a precipitação dos cristais. Com o objetivo de observar o comportamento da TIAC, quando da substituição do componente de maior massa molecular na mistura, os sistemas apresentados na Tabela 4.24, pág. 37, foram analisados e os resultados obtidos de TIAC para cada sistema, através da Equação (67), estão apresentados na Tabela 5.2.

Tabela 5.2– Valores de TIAC dos sistemas estudados para 15% de *n*-alcano depositante (C<sub>34</sub> a C<sub>40</sub>), obtidos através do método de Won (1986).

Sistema	TIAC (K)
1	320,2
2	324,5
3	328,4
4	332,0

Apesar do sistema 3 ser semelhante ao utilizado por Svendsen (1993), tanto em relação a massa molar da mistura quanto em relação à fração molar dos constituintes, o valor de TIAC obtido foi superior ao do autor, 319 K, valor esse abaixo do calculado. Isso pode ser devido, principalmente, à diferença entre as temperaturas de fusão apresentadas neste trabalho e a utilizada por Svendsen (1993). A Tabela 5.3 apresenta a comparação entre as temperaturas de fusão encontradas dos constituintes da mistura binária.

Tabela 5.3 - Valores das temperaturas de fusão dos sistemas comparados.

Este trabalho		Svendsen (1993)	
Componente	T <sub>f</sub> (K)	Componente	T <sub>f</sub> (K)
C <sub>15</sub>	283,07	X	272
C <sub>38</sub>	352,15	Y	341

Além da influência da temperatura de fusão no valor da TIAC, de acordo com o modelo de Won (1986), Equação (37), o modelo de equilíbrio sólido-líquido e o método de cálculo escolhido também influenciam no valor da TIAC.

Svendsen (1993) utilizou o modelo de Won (1986) para o cálculo do equilíbrio, contudo o autor fez a consideração de que a razão entre os coeficientes de atividade do componente  $i$  em ambas as fases (líquida e sólida) são aproximadamente iguais, não realizando o cálculo para a obtenção dos valores desses parâmetros. Portanto, essa consideração ( $\gamma_i^L = \gamma_i^S$ ) simplifica a Equação (37), transformando-a em:

$$\frac{x_i^S}{x_i^L} = \exp \left[ \frac{\Delta H_{f,i}}{RT} \left( 1 - \frac{T}{T_{f,i}} \right) \right] \quad (48)$$

Dessa forma, considerando essas diferenças entre as temperaturas de fusão e as simplificações realizadas no cálculo do modelo termodinâmico, os resultados encontrados estão dentro do esperado, não subestimando a TIAC em relação ao valor da literatura, o que iria subestimar a quantidade de parafina depositada.

Visando estudar a influência da massa molecular do componente parafínico depositante, através da variação da cadeia da molécula parafínica, como também a influência da fração molar do componente mais pesado  $x_i^L$  na TIAC, cálculos de equilíbrio sólido-líquido foram realizados e os resultados estão apresentados na Figura 5.1.

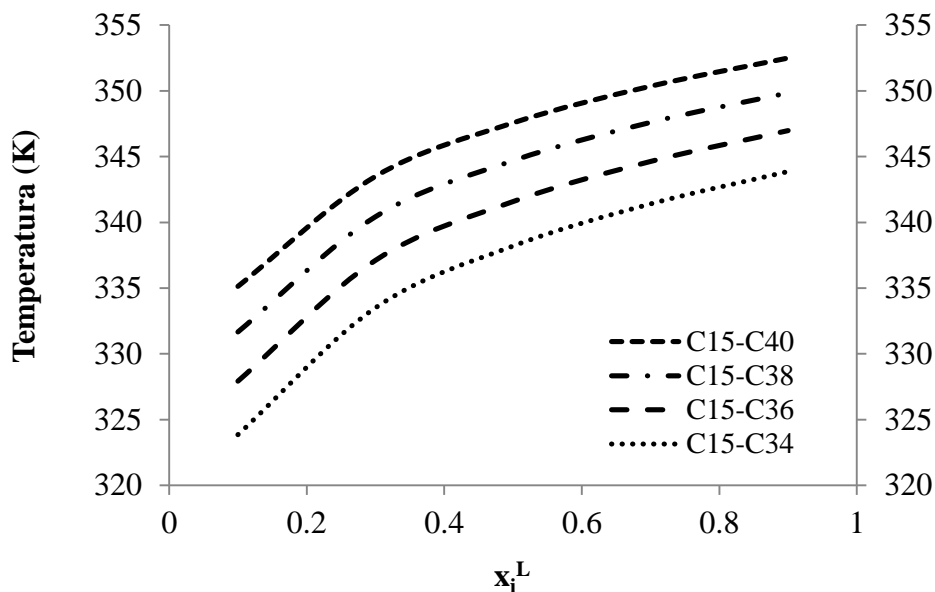


Figura 5.1 – Comportamento da TIAC em relação à massa molar e à fração molar do componente depositante na mistura.

A Tabela 5.2 mostra que quando há um aumento da cadeia da molécula mais pesada o valor da TIAC aumenta para uma determinada composição da mistura  $C_{15}$ - $C_n$ , o mesmo é observado no gráfico apresentado na Figura 5.1. Isso ocorre porque com aumento da massa molecular a temperatura de fusão também aumenta, promovendo a diminuição da solubilidade dessa molécula de maior massa na mistura. Portanto, se a massa molecular do soluto ou do solvente, ou seja, se a massa molar da solução (óleo) diminuir, a TIAC diminuirá, retardando a precipitação e a deposição de parafinas.

Na Figura 5.1 também é possível observar o aumento da TIAC ao aumentar a fração molar do componente mais pesado na mistura, se tornando igual a temperatura de fusão quando o  $x_i^L = 1$ . Em outras palavras, o efeito é o mesmo do aumento da massa molar da mistura que promove o aumento da TIAC.

Com o objetivo de obter as curvas de solubilidade da parafina em função da temperatura, plotou-se a  $x_i^L$  em função da temperatura e as curvas obtidas são mostradas na Figura 5.2.

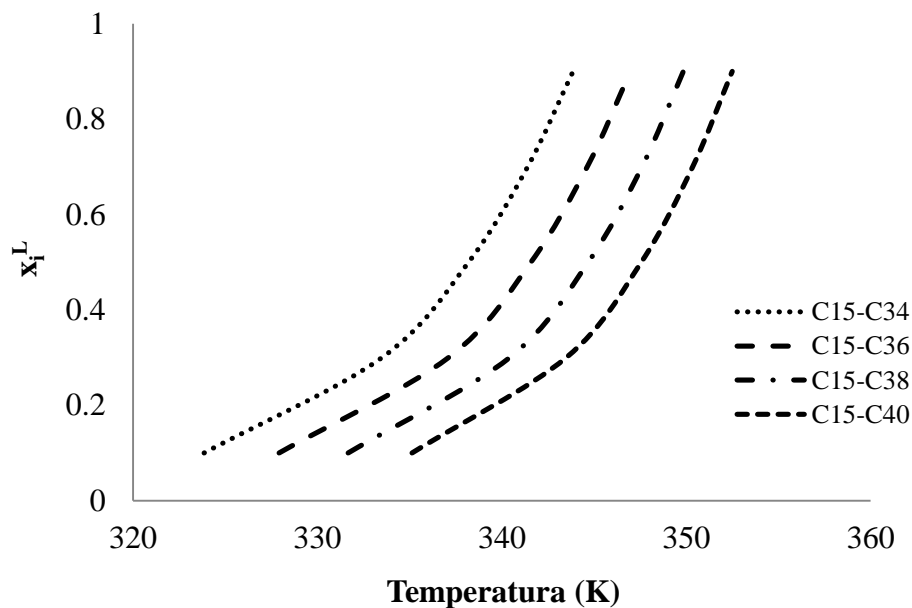


Figura 5.2 – Solubilidade da parafina em função da temperatura para os sistemas  $C_{15}$  – ( $C_{34}$  a  $C_{40}$ ).

A obtenção da curva de solubilidade é importante porque a derivada dessa curva entra no cálculo do fluxo de deposição parafínica do mecanismo de difusão molecular, dado pela Equação (13). As derivadas das curvas de solubilidade em relação à temperatura para cada binário serão utilizadas na simulação da deposição, que será apresentada no Capítulo 6.



### **5.3 - Conclusão**

A realização do cálculo do equilíbrio sólido-líquido de precipitação de parafinas é imprescindível no estudo de deposição, pois é através dele que se obtém o valor da temperatura na qual ocorre a precipitação do primeiro cristal, sendo este um dos principais fatores que influenciam o processo de deposição.

De acordo com os resultados obtidos, a massa molecular, a temperatura de fusão e a fração molar do componente parafínico que se deposita afetam o equilíbrio, de forma que o aumento desses valores promove o aumento da TIAC, fazendo com que a precipitação da parafina ocorra mais cedo. Os resultados de equilíbrio para os quatro sistemas em estudo, apresentados neste capítulo, são necessários para a realização dos estudos de simulação que serão apresentados no Capítulo 6.

---

## **Capítulo 6**

# **Modelagem e simulação da deposição parafínica**

---

## 6. Modelagem e simulação da deposição parafínica

Neste capítulo é descrita a modelagem matemática da transferência de calor e da deposição parafínica no escoamento turbulento em regime permanente, bem como o desenvolvimento de uma interface gráfica para a realização de simulações de várias condições de escoamento.

O objetivo deste capítulo é mostrar a modelagem dos fenômenos envolvidos no processo de deposição, apresentando as suas respectivas hipóteses. E ainda, simular o escoamento das misturas binárias utilizando os valores de propriedades obtidas no Capítulo 4, o valor da TIAC e o comportamento da curva de solubilidade para cada sistema, obtidos no Capítulo 5.

### 6.1 - Modelagem

O modelo escolhido para o estudo de deposição é o proposto por *Correra et al. (2007)*. Essa escolha foi baseada no bom ajuste com dados de campo reais para o escoamento em regime turbulento. Os resultados obtidos quando da utilização desse modelo foram comparados com os dados obtidos por *Svendsen (1993)*.

As hipóteses assumidas no modelo de *Correra et al. (2007)* para o processo de deposição são:

- Escoamento em regime turbulento estacionário;
- O perfil de concentração é efetivo apenas na camada limite térmica, pois, devido à turbulência, o núcleo turbulento apresenta um perfil plano de concentração;
- O perfil de concentração na camada limite de concentração é a força motriz da difusão das moléculas de parafina para a parede fria do tubo, sendo considerado o único mecanismo responsável pela deposição;
- De acordo com evidências experimentais, as propriedades para a parafina sólida e líquida são consideradas as mesmas;
- A complexa reologia dos óleos parafínicos não é considerada no modelo.

Essas mesmas hipóteses foram assumidas na modelagem da deposição parafínica, proposta neste trabalho, durante o escoamento de um óleo parafínico em um duto.

### 6.1.1 - Espessura das camadas limite térmica e de velocidade

A Figura 6.1 mostra o sistema em estudo, que compreende uma tubulação de comprimento  $L$  e de seção reta cilíndrica com raio  $R$ . O escoamento do petróleo parafínico no interior da tubulação é considerado em regime turbulento e a temperatura na parede da tubulação está abaixo da TIAC, conduzindo a formação do depósito de parafina de espessura  $\sigma_d(z,t)$ .

As condições de escoamento e de temperatura promovem a formação de uma camada limite de velocidade e uma camada limite térmica. A espessura dessas camadas limite são  $\sigma_v(z,t)$  e  $\sigma_T(z,t)$ , respectivamente, apresentadas na Figura 6.1.

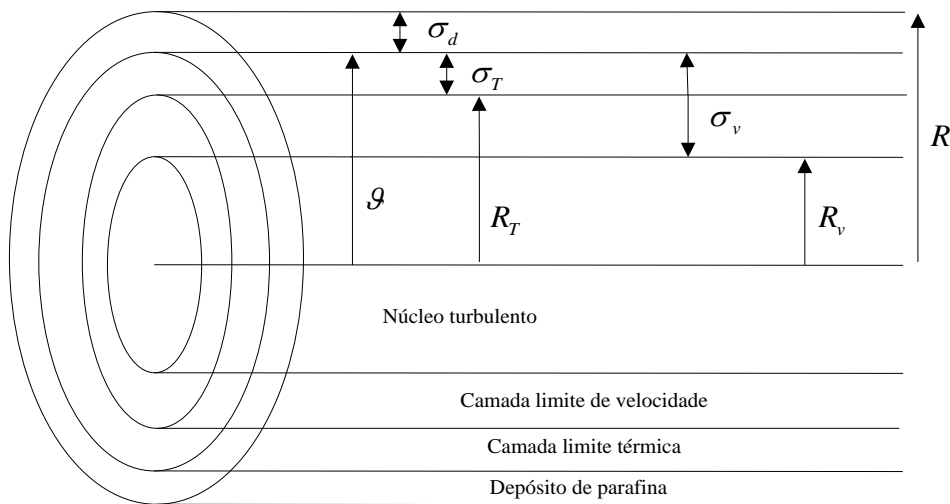


Figura 6.1 - Geometria do problema (Carrera *et al.*, 2007).

O raio disponível para o escoamento do óleo será a diferença entre o raio interno da tubulação e a espessura da camada de depósito:

$$\vartheta(z, t) = R - \sigma_d(z, t) \quad (49)$$

Como  $\sigma_T(z, t)$  é a espessura da camada limite térmica, o raio no qual se encontra um perfil de temperatura constante,  $R_T$ , é dado pela Equação (50):

$$R_T(z, t) = \vartheta(z, t) - \sigma_T(z, t) \quad (50)$$

Analogamente, no núcleo turbulento também se encontra um perfil de velocidade plano. O raio no qual esse perfil é encontrado é dado por:

$$R_v(z, t) = \vartheta(z, t) - \sigma_v(z, t) \quad (51)$$

Adotando a hipótese de que as espessuras das camadas limite são pequenas quando comparada ao raio da tubulação:

$$\sigma_T(z, t) + \sigma_v(z, t) \ll R \quad (52)$$

Assumindo que  $R_T$  e  $R_m$  são frações do raio efetivo de escoamento:

$$R_T(z, t) = \theta_T \cdot \vartheta(z, t) \quad (53)$$

$$R_v(z, t) = \theta_v \cdot \vartheta(z, t) \quad (54)$$

Os parâmetros proporcionais  $\theta_T$  e  $\theta_v$ , possuem valores próximos de 1, de acordo com a hipótese apresentada na Equação (52). As Equações (50) e (51) podem ser reescritas para introduzir a espessura das camadas limite em função do raio efetivo e dos parâmetros proporcionais. Então para a camada limite térmica, isolando  $\sigma_T$  na Equação (50) e substituindo a Equação (53) na (55):

$$\sigma_T(z, t) = \vartheta(z, t) - R_T(z, t) \quad (55)$$

$$\sigma_T(z, t) = \vartheta(z, t) - \theta_T \cdot \vartheta(z, t) \quad (56)$$

Rearranjando:

$$\sigma_T(z, t) = (1 - \theta_T) \cdot \vartheta(z, t) \quad (57)$$

Da mesma forma para a camada limite de velocidade:

$$\sigma_v(z, t) = \vartheta(z, t) - R_v(z, t) \quad (58)$$

$$\sigma_v(z, t) = \vartheta(z, t) - \theta_v \cdot \vartheta(z, t) \quad (59)$$

Rearranjando:

$$\sigma_v(z, t) = (1 - \theta_v) \cdot \vartheta(z, t) \quad (60)$$

Introduzindo um novo parâmetro,  $\varepsilon$ , nas Equações (57) e (60):

$$\sigma_T(z, t) = \varepsilon_T \cdot \vartheta(z, t), \varepsilon_T = (1 - \theta_T) \quad (61)$$

$$\sigma_v(z, t) = \varepsilon_v \cdot \vartheta(z, t), \varepsilon_v = (1 - \theta_v) \quad (62)$$

De acordo com essas equações, o parâmetro  $\varepsilon$  se comporta como uma fração do raio efetivo de escoamento, no qual se encontra um gradiente estabelecido, de temperatura ou velocidade, sendo esse parâmetro o complemento da fração de  $\vartheta(z, t)$  que representa a não existência de um gradiente.

O escoamento é dividido em duas regiões: o núcleo turbulento, onde a velocidade  $\bar{v}$  é uniforme; e a camada limite, na qual a velocidade cai de um valor  $\bar{v}$  até zero. Desconsiderando a contribuição da camada limite na vazão total  $Q$ , então a velocidade pode ser aproximada por:

$$\bar{v}(z, t) = \frac{Q}{\pi\vartheta^2(z, t)} \quad (63)$$

Ao utilizar a Equação (63) no cálculo de  $\bar{v}(z, t)$  o erro é de aproximadamente 10%. Mesmo esse cálculo não sendo coerente na determinação da velocidade, ele é consistente com o tipo de precisão requerida na estimativa da evolução do depósito parafínico. Além disso, alguns dos parâmetros presentes no modelo não são conhecidos com muita precisão, justificando assim a utilização de uma fórmula simplificada (Correra *et al.*, 2007).

O gradiente de velocidade na camada limite de momento é identificado por um valor médio:

$$\frac{dv}{dr} = -\frac{\bar{v}}{\varepsilon_v\vartheta} = -\frac{\bar{v}}{\sigma_v} \quad (64)$$

Portanto, a tensão de cisalhamento  $\tau$  atuando no núcleo turbulento pode ser expressa pela multiplicação do módulo do gradiente de velocidade, Equação (64), pela viscosidade do óleo  $\eta$ :

$$\tau = \eta \left| \frac{dv}{dr} \right| = \eta \frac{\bar{v}}{\varepsilon_v\vartheta} \quad (65)$$

Fazendo o balanço de forças atuando em uma unidade de comprimento do tubo, tem-se que a força propulsora promove o escoamento do fluido e a força de arraste é a força contrária ao escoamento, dificultando o escoamento.

A força propulsora, originada da existência de um gradiente de pressão, Equação (66), é compensada pela força de arraste, dada pela Equação (67):

$$F_p = \Delta P(\pi\vartheta^2) \quad (66)$$

$$F_A = (2\pi\vartheta)\tau = (2\pi\vartheta)\eta \frac{\bar{v}}{\varepsilon_v\vartheta} = 2\eta \frac{Q}{\varepsilon_v\vartheta^2} \quad (67)$$

Igualando as Equações (66) e (67) para encontrar uma expressão para  $\varepsilon_m$ , temos:

$$\varepsilon_v = \frac{2\eta Q}{\Delta P \pi \vartheta^4} \quad (68)$$

Visando encontrar uma expressão para o gradiente de pressão existente em uma unidade de comprimento da tubulação, pode-se utilizar a seguinte definição de fator de atrito:

$$f_a = \frac{R\Delta P}{2\rho\bar{v}^2} \quad (69)$$

Para altos números de Reynolds ( $Re > 4000$ ), a seguinte expressão pode ser usada:

$$\frac{1}{\sqrt{f_a}} = -4 \ln \left[ \frac{0,27\chi}{R} + \left( \frac{7}{Re} \right)^{0,9} \right] \quad (70)$$

Na qual  $\chi$  é a rugosidade da tubulação.

Substituindo a Equação (70) na (69) e isolando o gradiente de pressão:

$$\Delta P = \frac{2\rho\bar{v}^2}{16 R \ln^2 \left[ \frac{0,27\chi}{R} + \left( \frac{7}{Re} \right)^{0,9} \right]} \quad (71)$$

Em seguida, se substituirmos a Equação (71) na (68) encontra-se uma expressão para  $\varepsilon_v$  em função do número de Reynolds e da rugosidade da tubulação:

$$\varepsilon_v = \frac{16}{Re} \ln^2 \left[ \frac{0,27\chi}{R} + \left( \frac{7}{Re} \right)^{0,9} \right] \quad (72)$$

Combinando as Equações (57), (60), (61) e (62):

$$\frac{\sigma_T(z, t)}{\sigma_v(z, t)} = \frac{(1 - \theta_T)}{(1 - \theta_v)} = \frac{\varepsilon_T}{\varepsilon_v} \quad (73)$$

Fazendo uso da correlação proposta por Perry & Green (1999) para relacionar as camadas limite, podemos obter:

$$\frac{(1 - \theta_T)}{(1 - \theta_v)} = \frac{\varepsilon_T}{\varepsilon_v} = 0,41 \quad (74)$$

Portanto, para determinar a espessura da camada limite térmica e de velocidade é necessário resolver a Equação (72), substituir o valor parâmetro  $\varepsilon_v$  encontrado na Equação (74) e encontrar o valor de  $\varepsilon_T$ . Em seguida, ao se obter o valor do raio efetivo de escoamento, as espessuras das camadas limite podem ser encontradas pela utilização das Equações (61) e (62).

### 6.1.2 - Perfil de temperatura na camada limite

O perfil de temperatura na camada limite térmica proposto por Correra *et al.* (2007) é dado por:

$$T(r, z, t) = -a(z, t)R_T(z, t)\ln\left(\frac{r}{R_T(z, t)}\right) + T_n(z, t) \quad (75)$$

$T_n(z, t)$  é a temperatura no núcleo do fluido,  $R_T(z, t)$  é definido pela Equação (50), e  $a(z, t)$  é um coeficiente a ser determinado.

A Equação (75) é compatível com a hipótese de transferência de calor quase-estacionária e atua principalmente na direção radial. Sendo assim, assume-se que as variações de temperatura induzidas pela temperatura externa  $T_e$  são bastante lentas, segundo Correra *et al.* (2007) da ordem de 0,01K/m.

A vantagem da Equação (75) é que o fluxo radial é independente de  $r$ , o que implica que o calor que deixa o núcleo é o mesmo que deixa a parede da tubulação. Considerando que a deposição não muda as propriedades térmicas do fluido, a temperatura na parede,  $T_p$ , é calculada como:

$$T_p(z, t) = T(R, z, t) = -a(z, t)R_T(z, t)\ln\left(\frac{R}{R_T(z, t)}\right) + T_n(z, t) \quad (76)$$

A perda de calor na parede ( $r = R$ ):

$$-k \frac{\partial T}{\partial r}(R, z, t) = \frac{k a(z, t) R_T(z, t)}{R} = h [T_p(z, t) - T_e(z, t)] \quad (77)$$

Na qual  $k$  é a condutividade térmica do fluido e do depósito,  $T_e$  é a temperatura da vizinhança, e  $h$  é o coeficiente convectivo de transferência de calor.



Combinando as Equações (76) e (77), encontra-se uma expressão para o coeficiente  $a$ :

$$a(z, t) = \left(\frac{1}{R_T}\right) \frac{1}{\left[\frac{k}{hR} + \ln\left(\frac{R}{R_T}\right)\right]} [T_n - T_e] \quad (78)$$

### 6.1.3 - Perfil de temperatura no núcleo turbulento

Um balanço de energia no núcleo turbulento será realizado para determinar o perfil de temperatura presente nessa região. Portanto, fazendo o balanço entre  $z$  e  $z+dz$ :

$$\begin{aligned} & \rho c_p \pi R_T^2(z, t) \bar{v}(z, t) T_n(z, t) - \rho c_p \pi R_T^2(z + dz, t) \bar{v}(z + dz, t) T_n(z + dz, t) \\ & = \int_z^{z+dz} 2\pi k R_T(\xi, t) a(\xi, t) d\xi \end{aligned} \quad (79)$$

Quando  $dz$  tende a zero:

$$-\rho c_p \pi \frac{\partial}{\partial z} [R_T^2(z, t) \bar{v}(z, t) T_n(z, t)] = 2\pi k R_T(z, t) a(z, t) \quad (80)$$

Na Equação (80), desprezou-se o calor gerado pelo atrito e o calor latente das parafinas, de acordo com *Correra et al.* (2007).

Mesmo se a vazão  $Q$  for constante, a velocidade no núcleo turbulento varia com o tempo e com a posição devido à variação no raio efetivo depender dessas duas variáveis, de acordo com a Equação (63). Combinando a Equação (74) com a (68) temos:

$$\bar{v}(z, t) = \frac{Q\theta_T^2}{\pi R_T^2(z, t)} \quad (81)$$

e substituindo na Equação (80), o balanço térmico se torna:

$$-\rho c_p \pi \frac{\partial}{\partial z} \left[ R_T^2(z, t) \frac{Q\theta_T^2}{\pi R_T^2(z, t)} T_n(z, t) \right] = 2\pi k R_T(z, t) a(z, t) \quad (82)$$

Simplificando:

$$-\rho c_p Q \theta_T^2 \frac{\partial}{\partial z} [T_n(z, t)] = 2\pi k R_T(z, t) a(z, t) \quad (83)$$

Combinando essa equação com a Equação (78):

$$\frac{\partial}{\partial z} [T_n(z, t)] + B(z, t)T_n(z, t) = B(z, t)T_e(z, t) \quad (84)$$

Na qual  $B(z, t)$  é a expressão:

$$B(z, t) = \frac{2\pi\alpha}{Q\theta_T^2 \left[ \mu + \ln\left(\frac{R}{R_T}\right) \right]} > 0 \quad (85)$$

$$\alpha = \frac{k}{\rho c_p}, \quad \mu = \frac{k}{hR} \quad (86)$$

Na Equação (86), o coeficiente de convecção  $h$  pode ser estimado, quando em regime turbulento como escoamento em um tubo liso, utilizando a equação de Dittus-Boelter (Incropera & DeWitt, 2001):

$$Nu_D = \frac{hD}{k} = 0,023Re^{4/5}Pr^{0,3} \quad (87)$$

Na qual,  $Nu_D$  é o número de Nusselt,  $Re$  é o número de Reynolds,  $Pr = C_p\eta/k$  é o número de Prandtl. A correlação de Dittus-Boelter pode ser aplicada nas condições de  $0,7 \leq Pr \leq 160$ ,  $Re \geq 10.000$ , e  $L/D \geq 10$ .

Integrando a Equação (104), fazendo  $T_c(0, t) = T_0(t)$ :

$$\begin{aligned} T_n(z, t) = & \left[ T_0(t) - T_e(0, t) - \int_0^z \frac{\partial T_e}{\partial \xi} \exp \left\{ \int_0^z B(e, t) de \right\} d\xi \right] \\ & \times \exp \left\{ - \int_0^z B(\xi, t) d\xi \right\} + T_e(z, t) \end{aligned} \quad (88)$$

É seguro afirmar que a temperatura nas vizinhanças é independente da posição  $z$ , ou seja,  $T_e$  é  $T_e(t)$ , sendo assim:

$$T_n(z, t) = [T_0(t) - T_e(t)] \exp \left\{ - \int_0^z B(\xi, t) d\xi \right\} + T_e(t) \quad (89)$$

Substituindo a equação anterior na Equação (78), o gradiente térmico radial em  $R_T$  é:

$$a(z, t) = \left(\frac{1}{R_T}\right) \frac{1}{\left[\mu + \ln\left(\frac{R}{R_T}\right)\right]} [T_0(t) - T_e(t)] \times \exp\left\{-\int_0^z B(\xi, t) d\xi\right\} \quad (90)$$

Da consideração de  $\theta_v \approx 1$ , tem-se que  $R_T \approx R$ , e  $a(z, t)$  e  $T_n(z, t)$  podem ser aproximados por:

$$a(z, t) = \frac{T_0(t) - T_e(t)}{\mu R} \exp\left\{-\frac{2\pi\alpha}{\mu Q} z\right\} \quad (91)$$

$$T_n(r, z) = [T_0 - T_e] \exp\left\{-\frac{2\pi\alpha}{\mu Q} z\right\} + T_e \quad (92)$$

Assumindo  $T_0$  e  $T_e > 0$  e constantes, o perfil de temperatura e a sua derivada em relação à  $r$  são dados por:

$$T(r, z) = [T_0 - T_e] \exp\left\{-\frac{2\pi\alpha}{\mu Q} z\right\} \left\{1 - \frac{1}{\mu} \ln\left(\frac{r}{R}\right)\right\} + T_e \quad (93)$$

$$\frac{\partial T(r, z)}{\partial r} = -[T_0 - T_e] \exp\left\{-\frac{2\pi\alpha}{\mu Q} z\right\} \frac{1}{\mu r} \quad (94)$$

#### 6.1.4 - Deposição

Ao modelar o processo de deposição, adota-se a hipótese de que o transporte de parafinas para a parede ocorre devido somente à atuação do mecanismo de difusão molecular. Supõe-se também que o núcleo turbulento contém uma quantidade de parafinas muito superior a concentração de saturação, havendo assim a presença de cristais segregados no óleo. Essa fase segregada atua como um reservatório de parafinas, fornecendo massa que progressivamente é perdida no fenômeno de deposição, fazendo com que o óleo permaneça saturado independente do tempo.

A transferência de massa na camada limite térmica é governada pela Lei de Fick:

$$\vec{J}_{parafina} = -D \frac{dC_s}{dT} \nabla T \quad (95)$$

Onde  $\vec{J}_{parafina}$  é o fluxo mássico de parafina,  $D$  é o coeficiente de difusão da parafina,  $C_s(T)$  é a solubilidade da parafina no óleo. Considerando que o depósito é formado pelo óleo e pela parafina solidificada, o fluxo de parafina é uma fração do fluxo de depósito total:

$$\vec{J}_{parafina} = \psi \vec{J}_{dep} \quad (96)$$

Sendo o fluxo total de deposição igual a:

$$\vec{J}_{dep} = -\frac{1}{\psi} D \frac{dC_s}{dT} \nabla T \quad (97)$$

Na qual  $\psi$  representa a fração de sólidos de parafina no depósito (considerando constante no tempo e em relação à temperatura) e  $\beta = dC_s/dT$ . O produto  $D\beta$  pode ser obtido através de medidas experimentais de deposição no laboratório, utilizando um equipamento em batelada, como o “cold finger” (Correra *et al.*, 2007). Mesmo se  $D$  e  $\beta$  variam com a temperatura, as variações de temperatura são consideradas pequenas, podendo-se considerar  $D$  e  $\beta$  constantes, devido a uma questão de simplificação do modelo proposto.

Neste trabalho o valor de  $\beta$  foi determinado através da construção das curvas de solubilidade da parafina na faixa de temperatura na qual foi simulado o processo de deposição, para cada sistema em estudo. E em seguida, foi realizado o cálculo da derivada da curva e o valor de  $\beta$  foi encontrado.

Uma alternativa, quando não se tem esses dados experimentais de difusão, é realizar uma estimativa do coeficiente de difusão utilizando a correlação de Hayduk-Minhas (Poling *et al.*, 2001), que foi obtida através de regressão de outras correlações para o coeficiente de difusão de uma solução diluída. Para misturas parafínicas, o coeficiente de difusão  $D$  ( $\text{cm}^2/\text{s}$ ) é dado por:

$$D = 13,3 \times 10^{-8} \left( \frac{T^{1,47} \eta_{sol}^\lambda}{V_A^{0,71}} \right) \quad (98)$$

Na Equação (98),  $\eta_{sol}$  é a viscosidade do solvente ( $cP$ ) e  $V_A$  é o volume molar do soluto  $A$  na temperatura de ebulição ( $\text{cm}^3/\text{mol}$ ):

$$V_A = \frac{M_A}{\rho_A} \quad (99)$$

e

$$\lambda = (10,2/V_A) - 0,791 \quad (100)$$

#### 6.1.4.1 - Ablação

Ablação é o fenômeno que se opõe ao fluxo de parafina em direção a parede. A ablação se origina da força de arraste, que o fluido ao se deslocar exerce nas moléculas de parafina presentes no depósito, compensando a adesão. Portanto, pode-se assumir que a taxa de ablação é proporcional a tensão de cisalhamento  $\tau$  na parede da tubulação. Com isso, a remoção de parafina por ablação é escrita:

$$\vec{J}_{abl} = -\frac{A\tau}{\psi} = -\frac{A\eta\bar{v}}{\psi\varepsilon_v\vartheta} = -\frac{A\eta Q}{\pi\psi\varepsilon_v\vartheta^3} \quad (101)$$

Na qual,  $A$  é um coeficiente experimental. Esse coeficiente pode depender do estado de consolidação do depósito  $\psi$ , contudo consideramos  $A$  constante.

#### 6.1.4.2 - Consolidação do depósito (endurecimento)

Depois de um longo período de tempo, observa-se que o depósito de parafina se consolida. Esse fenômeno pode ser interpretado como uma liberação gradual do óleo confinado, aumentando o valor de  $\psi$ , promovendo o “endurecimento” do depósito.

Supondo que a taxa com que o óleo é perdido pelo depósito é relacionado ao gradiente de velocidade na camada limite, e conseqüentemente à  $\tau$ , a redução na velocidade do aumento da espessura do depósito irá ser proporcional a fração de óleo contida no depósito. Portanto, Corra et al. (2007) formulou uma equação para a cinética da consolidação do depósito:

$$\frac{\partial\psi}{\partial t} = \frac{1}{t_a} (1 - \psi) \quad (102)$$

$t_a$  nessa equação é o tempo de consolidação do depósito, em geral esse tempo é muito maior que a escala de tempo da deposição. O  $t_a$  depende de  $\tau$  e conseqüentemente de  $\vartheta(z, t)$ . Contudo, pela consideração de pequena espessura do depósito, pode-se considerar  $t_a$  constante.

Integrando a Equação (101):

$$\int_{\psi_0}^{\psi} \frac{1}{(1 - \psi')} d\psi' = \int_0^t \frac{1}{t_a} dt \quad (103)$$

$$\ln\left(\frac{1-\psi}{1-\psi_0}\right) = \frac{t}{t_a} \quad (104)$$

Isolando para obter uma equação para  $\psi$ :

$$\psi = 1 - (1 - \psi_0) \exp\left(-\frac{t}{t_a}\right) \quad (105)$$

Onde  $\psi_0$  é a fração inicial de depósito parafínico.

### 6.1.4.3 - Perfil de deposição

O gradiente térmico, apresentado na Equação (94), permite estimar a evolução da frente de depósito. Como já mencionado, a concentração de parafinas no núcleo turbulento é considerada homogênea ao longo da seção reta. A deposição começa quando a temperatura da parede se torna menor que a TIAC, iniciando o mecanismo de deposição por difusão através da camada limite. O núcleo turbulento atua como um reservatório, fornecendo parafina para o depósito.

O balanço de massa realizado na interface do depósito, utilizando as equações dos fluxos mássicos, Equações (97) e (101), é equacionado da seguinte forma:

$$\frac{d}{dt} \int_z^{z+dz} \rho \pi (R^2 - \vartheta^2(\xi, t)) d\xi = \int_{\Sigma} (j_{dep} - j_{abl}) dA \quad (106)$$

Onde  $\Sigma$  é a superfície de deposição. Substituindo as Equações (97) e (101) na Equação (106) e integrando:

$$\rho \frac{dv}{dt} = \frac{D\beta}{\psi} \frac{\partial T}{\partial r}(\vartheta, z) + \frac{A\eta Q}{\pi \varepsilon_v \psi \vartheta^3} \quad (107)$$

Substituindo a Equação (94) na (107) e integrando a equação com  $\vartheta(z, 0) = R$ , encontra-se:

$$\vartheta^2 = R^2 - \frac{R^2}{TIAC} \left[ \frac{(T_0 - T_e)}{\mu} \exp\left\{-\frac{2\pi\alpha}{\mu Q} z\right\} - \frac{A\eta Q}{\pi \varepsilon_v D\beta R^2} \right]_+ \frac{2t}{t_0} H(TIAC - T_p) \quad (108)$$

O termo  $[...]_+$  somente se torna efetivo quando o seu valor é positivo.  $H(\varphi)$  é a função Heaviside, que garante que a deposição somente é efetiva quando a temperatura da parede é menor que a TIAC, ou seja,  $H(\varphi) = 1$  para  $\varphi > 0$ , caso contrário a função assume o valor zero.

E  $t_0$ , na Equação (108), é a escala de tempo característica da deposição, expressa por:

$$t_0 = \frac{\psi \rho R^2}{D \cdot \beta \cdot TIAC} \quad (109)$$

Utilizando a Equação (108) podemos encontrar a espessura do depósito:

$$\sigma_d = R - \vartheta \approx \frac{R^2 - \vartheta^2}{2R} \quad (110)$$

$$\sigma_d \approx \frac{Rt}{TIAC \cdot t_0} \left[ \frac{(T_0 - T_e)}{\mu} \exp\left\{-\frac{2\pi\alpha}{\mu Q} z\right\} - \frac{A\eta Q}{\pi \varepsilon_v D \beta R^2} \right]_+ H(TIAC - T_p) \quad (111)$$

A Equação (111) mostra que para a deposição ocorrer, o resultado da expressão entre colchetes não pode ser negativo, significando que o fluxo de massa por difusão deve ser superior a taxa de ablação.

#### 6.1.4.4 - Intervalo de deposição

A deposição não começa enquanto a temperatura da parede não atingir a TIAC ou enquanto a ablação prevenir a deposição. A posição na qual a  $T_p$  se torna igual à TIAC é nomeada de  $z_f$ . Usando a Equação (93), a temperatura na parede é igual a:

$$T_p(z) = [T_0 - T_e] \exp\left\{-\frac{2\pi\alpha}{\mu Q} z\right\} + T_e \quad (112)$$

Supondo  $T_p = TIAC$ , obtém-se a expressão para calcular  $z_f$ , ou seja, o ponto antes do qual não ocorre deposição:

$$z_f = \frac{\mu Q}{2\pi\alpha} \ln \left[ \frac{T_0 - T_e}{TIAC - T_e} \right] > 0 \quad (113)$$

Quando o termo entre colchetes da Equação (111) é negativo, o termo da ablação é maior que o termo que expressa a deposição. Portanto, para determinar a localização da tubulação a partir da qual não acontece a deposição ( $z_e$ ), resolve-se a função:

$$g(z) = \left[ \frac{(T_0 - T_e)}{\mu} \exp\left\{-\frac{2\pi\alpha}{\mu Q} z\right\} - \frac{A\eta Q}{\pi \varepsilon_v D \beta R^2} \right] = 0 \quad (114)$$

Obtendo assim a expressão para  $z_e$ :

$$z_e = \frac{\mu Q}{2\pi\alpha} \ln \left[ \frac{(T_0 - T_e)\pi\varepsilon_v D\beta R^2}{\mu A\eta Q} \right] \quad (115)$$

Analisando as Equações (113) e (115) podemos observar a possibilidade da existência de três casos:

1. Se  $z_e > L$ . A deposição acontece no intervalo  $[z_f, L]$ ;
2. Se  $z_f < z_e < L$ . A deposição acontece no intervalo  $[z_f, z_e]$ ;
3. Se  $z_e < z_f$ . A deposição não acontece.

#### 6.1.4.5 - Massa total de depósito

Assumindo que pode acontecer somente os casos 1 e 2, a quantidade de massa total do depósito (incluindo o óleo) durante um determinado tempo  $t$  será:

$$m_{total} = \int_{z_f}^{z_e} \rho\pi(R^2 - \vartheta^2(z, t))dz \quad (116)$$

Utilizando a Equação (108) obtemos:

$$m_{total} = \frac{R^2}{TIAC} \int_{z_f}^{z_e} \rho\pi \left[ \frac{(T_0 - T_e)}{\mu} \exp \left\{ -\frac{2\pi\alpha}{\mu Q} z \right\} - \frac{A\eta Q}{\pi\varepsilon_v D\beta R^2} \right] \frac{2t_a\psi_0}{t_0} \times \ln \left\{ \frac{1}{\psi_0} \left[ \exp \left( \frac{t}{t_a} \right) - 1 \right] + 1 \right\} dz \quad (117)$$

Integrando e utilizando a Equação (109):

$$m_{total} = 2t_a D\beta \ln \left\{ \frac{1}{\psi_0} \left[ \exp \left( \frac{t}{t_a} \right) - 1 \right] + 1 \right\} \times \left[ \frac{A\eta Q}{\pi\varepsilon_v D\beta R^2} (z_f - z_e) + \frac{(T_0 - T_e)Q}{2\pi\alpha} \right] \times \left( \exp \left\{ -\frac{2\pi\alpha}{\mu Q} z_f \right\} - \exp \left\{ -\frac{2\pi\alpha}{\mu Q} z_e \right\} \right) \quad (118)$$



## 6.2 - Simulação

Com o objetivo de compreender melhor o comportamento da deposição de parafinas em função das variáveis do processo, foi desenvolvida uma interface gráfica em ambiente programação MATLAB<sup>®</sup> 7.4, concebida para que o usuário realize simulações do escoamento de maneira prática. Posteriormente, foi realizada a simulação da mistura C<sub>15</sub>-C<sub>38</sub> e os resultados foram comparados com os obtidos por Svendsen (1993). E ainda, é apresentado um estudo sobre a influência na deposição para os sistemas binários, caracterizados nos Capítulos 4 e 5, quando são as condições do processo são modificadas.

### 6.2.1 - Simulador

Desenvolvimento da interface gráfica com o usuário, GUI (*Graphical User Interface*): na qual as equações para os cálculos da massa total de depósito e dos perfis de temperatura e de deposição são chamadas através de interface amigável pelo usuário. Nesse desenvolvimento, a ligação entre os objetos gráficos do aplicativo com códigos utilizados é realizada para simular os fenômenos.

A janela de trabalho do simulador de deposição de parafinas implementado, *DepoSim*, é apresentada na Figura 6.2. Ao ser executado, o programa apresenta a janela de trabalho contendo as áreas de inserção de dados, apresentação dos resultados e botões de cálculo e de plotagem de gráficos.

A Figura 6.3 mostra o painel do programa no qual são inseridos os dados de simulação, como o raio e comprimento da tubulação, vazão de alimentação, massa específica da mistura, temperatura externa, TIAC, temperatura de entrada, condutividade térmica, capacidade calorífica, viscosidade, coeficiente de difusão da parafina, derivada da curva de solubilidade, coeficiente de convecção e o tempo de escoamento.

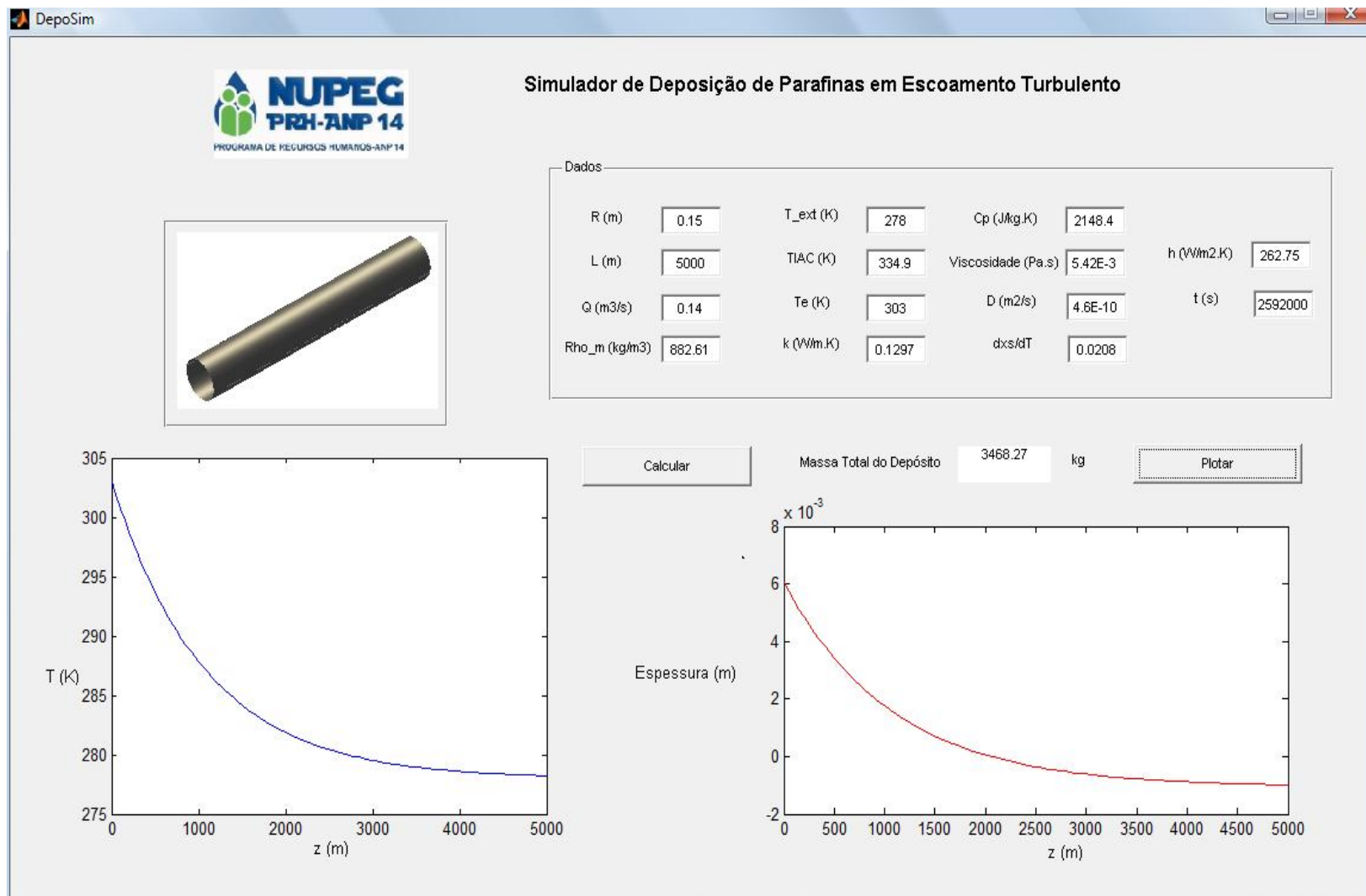


Figura 6.2 - Janela do simulador de deposição.

Dados							
R (m)	0.15	T_ext (K)	278	Cp (J/kg.K)	2148.4		
L (m)	5000	TIAC (K)	334.9	Viscosidade (Pa.s)	5.42E-3	h (W/m2.K)	262.75
Q (m3/s)	0.14	Te (K)	303	D (m2/s)	4.6E-10	t (s)	2592000
Rho_m (kg/m3)	882.61	k (W/m.K)	0.1297	dxs/dT	0.0208		

Figura 6.3 - Painel de entrada de dados.

Após a inserção dos dados, pressiona-se o botão **Calcular**, para o programa realizar os cálculos da massa total depositada no duto, do perfil de temperatura e de deposição ao longo da tubulação. O botão **Plotar** tem com função graficar os resultados dos perfis de temperatura e de deposição. A região onde se encontram os resultados pode ser visualizada na Figura 6.4.

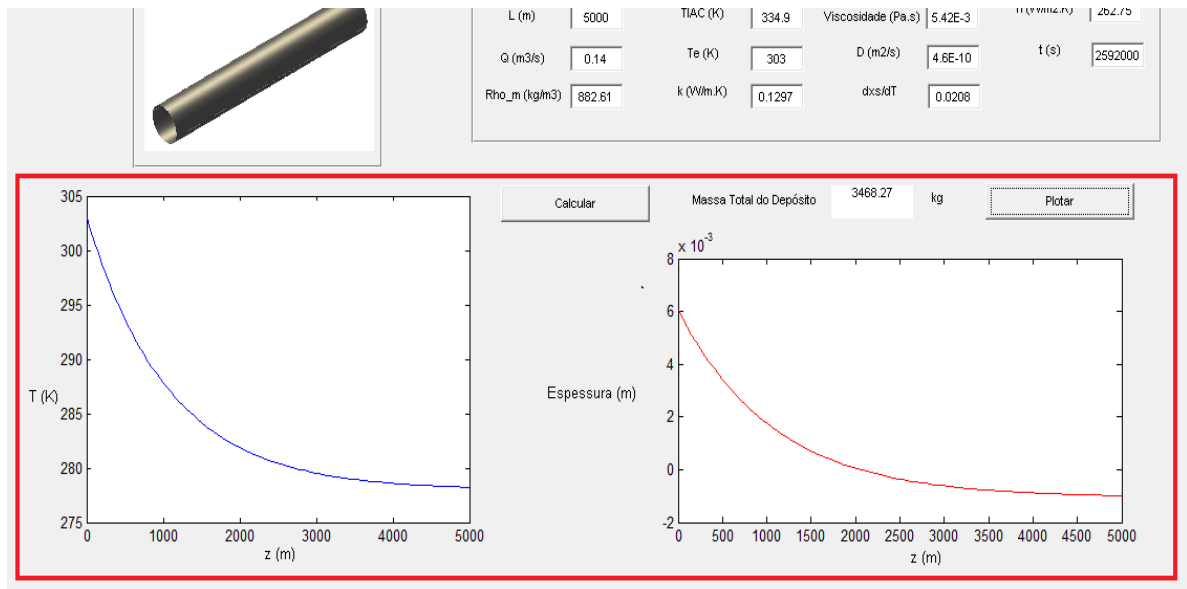


Figura 6.4 - Apresentação dos resultados da simulação, em destaque.

O programa *DepoSim* pode ser utilizado através do MATLAB<sup>®</sup> 7.4 ou pode ser instalado em computadores que não possuem o programa MATLAB<sup>®</sup> instalado, porque também foi montado um *package* contendo um arquivo executável do *DepoSim* e um componente que permite a execução nessa condição, chamado *MCR (MATLAB Component Runtime)*.

## 6.2.2 - Resultados

O trabalho de Svendsen (1993) foi tomado como referência para comparação com os resultados encontrados neste trabalho. A justificativa para essa escolha foi baseada na revisão bibliográfica, pois foi possível perceber a falta de dados de propriedades dos sistemas binários estudados e de parâmetros experimentais das equações que descrevem o processo de deposição em escoamento turbulento. Os parâmetros utilizados no trabalho de Svendsen (1993) são mostrados na Tabela 6.1.

Tabela 6.1- Parâmetros utilizados por Svendsen (1993).

Parâmetro	Valor
Raio (m)	0,15
Comprimento da tubulação (m)	5000
Vazão (m <sup>3</sup> /s)	0.14
Número de Reynolds	57.970
Temperatura de entrada (K)	303
Temperatura externa (K)	278
TIAC (K)	319
Cp (J/kg.K)	1920
k (W/m.K)	0,134

Na simulação realizada, com o sistema 3, composto pela mistura C<sub>15</sub>-C<sub>38</sub>, foi analisado com as mesmas condições de escoamento e de temperatura da literatura, sendo o método de estimativa de propriedades e os modelos de deposição as diferenças entre eles. A Figura 6.5 mostra o perfil de temperatura do núcleo turbulento em função do comprimento do duto no regime permanente.

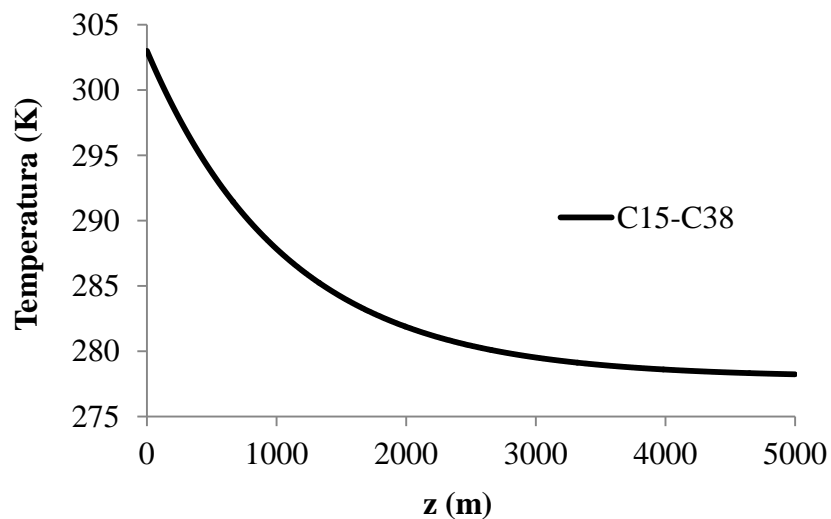


Figura 6.5 - Perfil de temperatura axial para o sistema 3.

O perfil de deposição, apresentando na Figura 6.6, representa como a espessura do depósito se comporta em função do comprimento da tubulação e ao longo de 30 dias de escoamento. Já a Figura 6.7 apresenta o perfil de deposição apresentado na literatura.

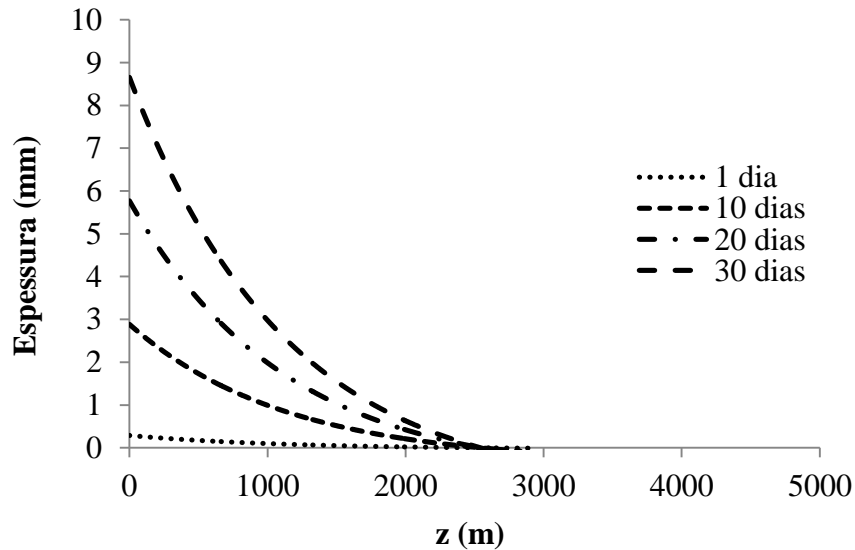


Figura 6.6 - Perfil de deposição para o sistema 3.

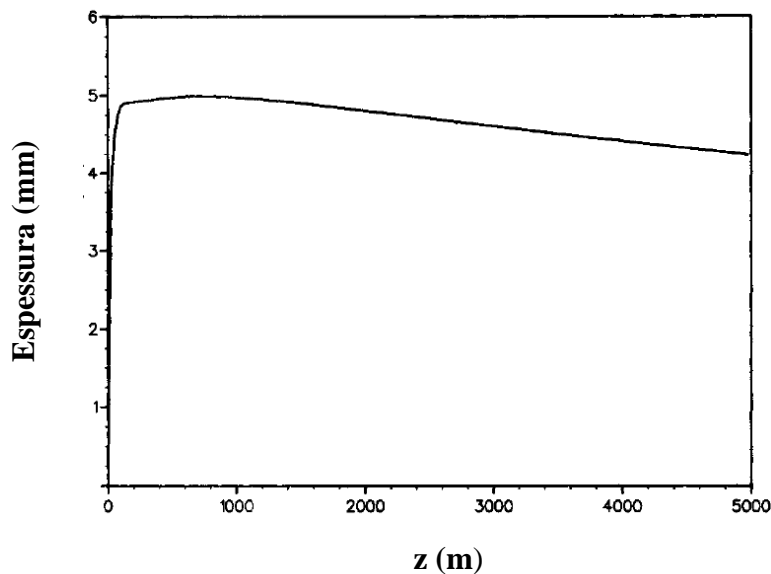


Figura 6.7 - Perfil de deposição para a mistura X-Y (Svendsen, 1993).

Ao observar as curvas dos perfis da espessura do depósito, percebe-se que a deposição simulada neste trabalho se estende menos que em relação à literatura. Isso pode ser explicado devido ao modelo de deposição escolhido considerar o fenômeno da ablação, o qual promove uma maior redução da espessura do depósito em relação a curva da Figura 6.7. Isso porque, quando o depósito se forma nas paredes da tubulação, o raio disponível de escoamento

diminui provocando o aumento da velocidade do fluido e do cisalhamento do fluido no depósito, e conseqüentemente aumentando o efeito da ablação no processo.

O perfil de espessura do depósito encontrado, como resultado da simulação, apresenta o mesmo comportamento de diminuição brusca com o comprimento da tubulação, como o apresentado no trabalho de Pan *et al.* (2009), mostrado na Figura 6.8.

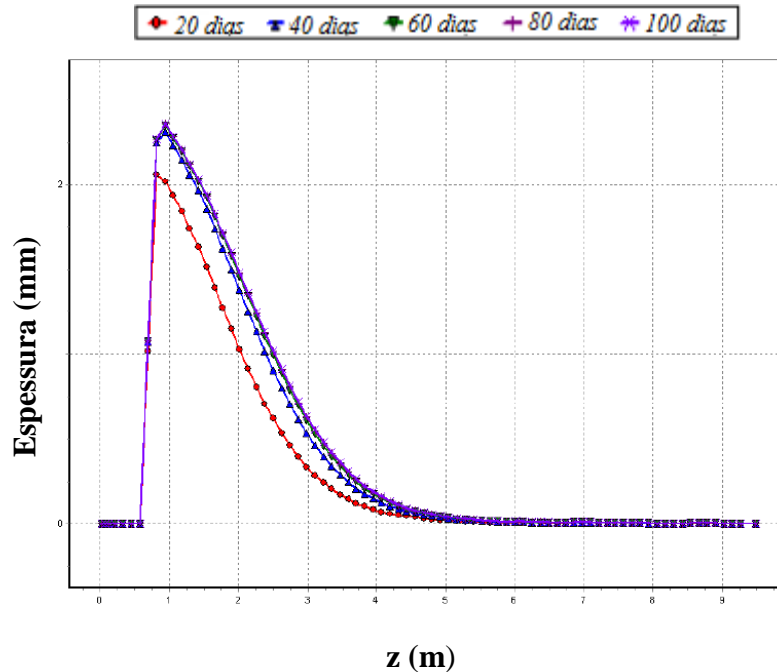


Figura 6.8 - Perfil de deposição, considerando os mecanismos de difusão molecular e ablação (Pan *et al.*, 2009).

Tanto os resultados obtidos neste trabalho, que consideram o fenômeno da ablação, como nos resultados experimentais obtidos por Pan *et al.* (2009) em escala de laboratório, ambos para escoamento turbulento, evidenciam a influência da turbulência na diminuição da espessura do depósito.

Em todos os casos a espessura máxima de depósito ocorre próximo a entrada da tubulação, isso porque quando o óleo entra no duto ele já está saturado com cristais de parafina. O valor da espessura obtido utilizando o simulador foi de 8,65 mm contra 5 mm encontrado por Svendsen (1993).

Essa diferença entre as espessuras máximas indica que a diferença nos valores da massa molecular dos componentes entre os dois casos, da literatura e este trabalho, pode ter influenciado no resultado encontrado. Contudo, os resultados são coerentes com o esperado,

pois quanto maior a massa molecular do componente parafínico depositante maior quantidade de depósito tende a ser formado.

### 6.2.2.1 - Influência da massa molecular

Quando a massa molecular da parafina aumenta, o seu ponto de fusão aumenta promovendo a diminuição da solubilidade em solventes e, como observado no Capítulo 5, o aumento da TIAC. Com o objetivo de estudar a implicância dessas afirmações na deposição, os sistemas 1, 2, 3 e 4 foram simulados com as mesmas condições de processo e os resultados estão expostos nas Figuras 6.9 e 6.10.

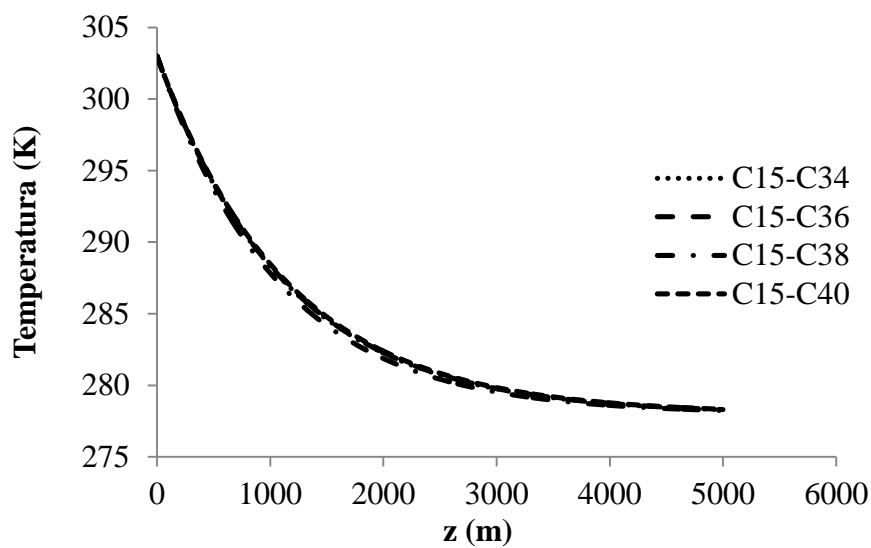


Figura 6.9 - Perfil de temperatura para os sistemas binários.

Os perfis de temperatura obtidos são semelhantes para os sistemas binários em estudo, o que mostra que o resultado é coerente, pois os valores estimados das propriedades térmicas dos sistemas são próximos.

Em relação à quantidade de parafina depositada, o sistema 4 ( $C_{15}-C_{40}$ ) foi o que apresentou a maior quantidade de depósito durante o escoamento, possuindo um valor de espessura máxima de depósito de 10 mm, de acordo com a Figura 6.10. Os resultados também mostraram que com o aumento da massa molecular, uma maior quantidade de depósito é formada. Esses resultados corroboram a importante influência da massa molecular, e consequentemente, da TIAC na quantidade de depósito formado.

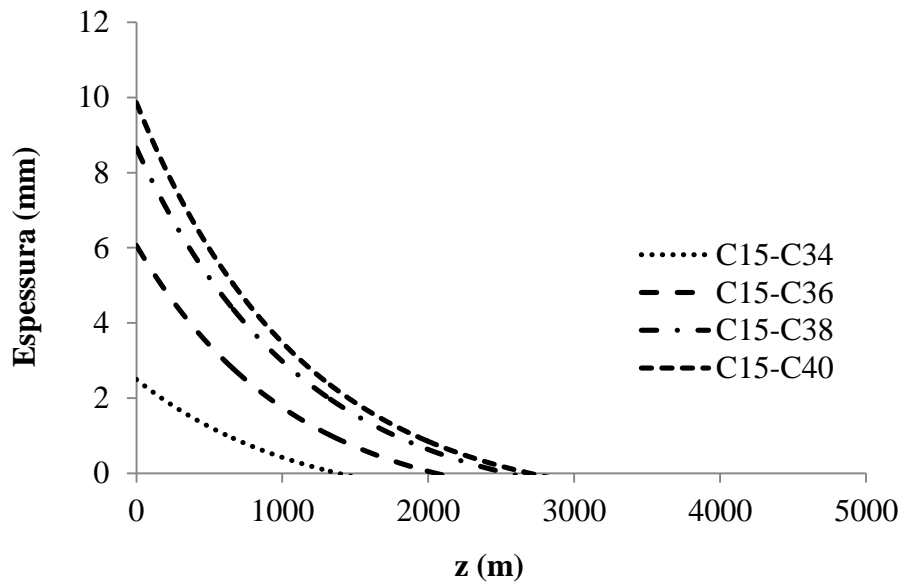


Figura 6.10 - Perfil da espessura de parafina para os sistemas binários.

#### 6.2.2.2 - Influência das condições de temperatura

Em alguns estudos experimentais da literatura, percebeu-se que a quantidade de depósito pode diminuir ou aumentar com o aumento da diferença entre as temperaturas do óleo e a externa (Huang *et al.*, 2011b). O tipo de comportamento encontrado irá depender dos parâmetros de difusividade e da diferença entre a concentração de equilíbrio da parafina no óleo e a concentração de equilíbrio da parafina na parede da tubulação (curva de solubilidade). Esses dois parâmetros influenciam o valor do fluxo mássico de parafina e, por consequência, a quantidade de depósito formada.

A avaliação da quantidade de parafina depositada para o sistema 3, com a mudança nas condições de temperatura na entrada do óleo no duto e de temperatura externa, foi realizada através de simulações utilizando o programa *DepoSim*. Os resultados são apresentados nas Figuras 6.11 e 6.12.

Observando a Figura 6.11 é possível perceber que ao aumentar a temperatura do óleo, a quantidade de depósito aumenta. Isso porque, a elevação dessa temperatura provocou o aumento do gradiente de temperatura, e consequentemente do fluxo mássico de deposição, devido ao aumento da difusividade da parafina em direção a parede e ao comportamento exibido pela curva de solubilidade.



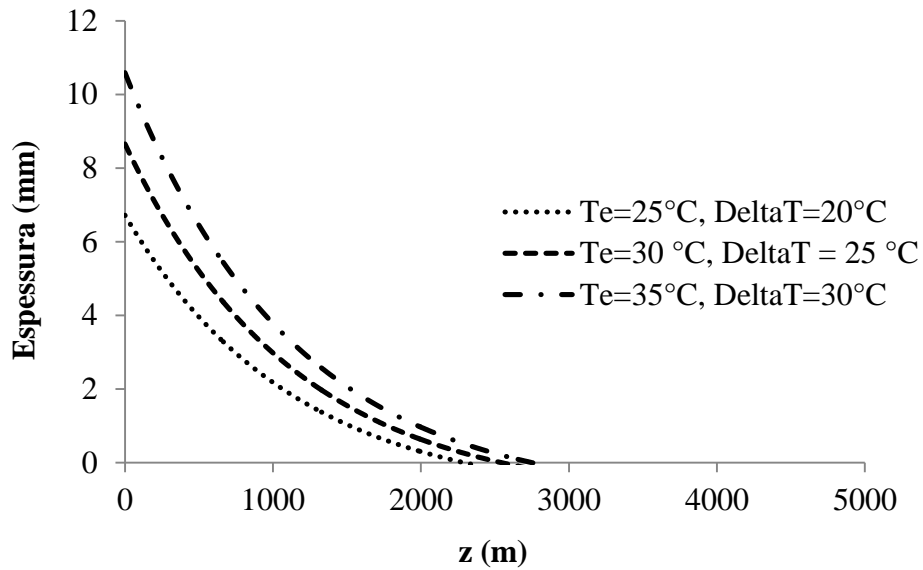


Figura 6.11 - Perfil da espessura de parafina para o sistema 3, variando a temperatura de entrada do óleo.

De acordo com a curva de solubilidade para o sistema 3, encontrada no capítulo 5, a concentração de parafina no óleo e na parede, na condição de equilíbrio, aumentam com a elevação da temperatura do óleo e da parede. Contudo, o aumento da concentração de parafina no óleo é superior a concentração na parede, o que torna maior a diferença de concentração (força motriz mássica de deposição).

Depois dessa análise, o resultado esperado para o aumento da temperatura externa é a diminuição do depósito formado, promovendo a diminuição do fluxo mássico de deposição. Os resultados obtidos confirmam essa hipótese e podem ser visualizados na Figura 6.12.

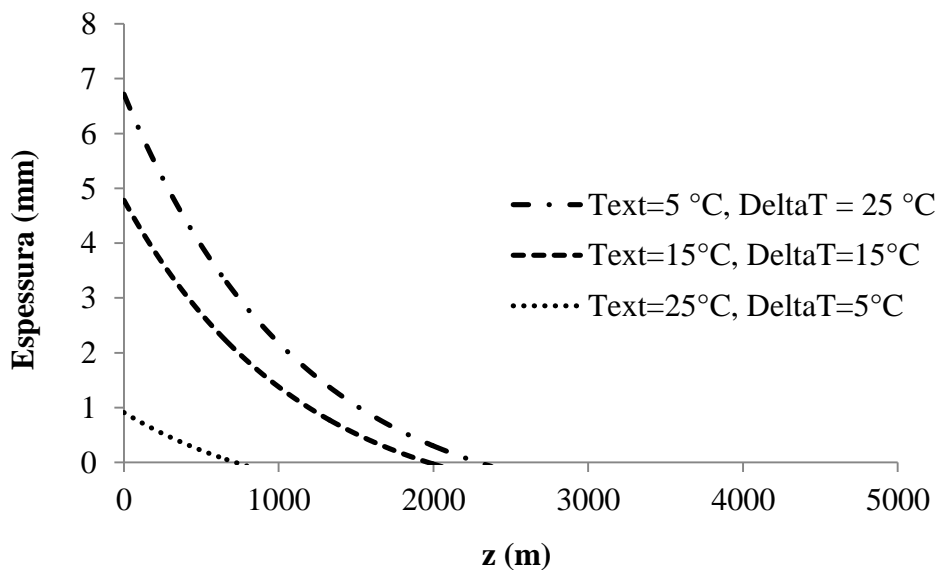


Figura 6.12 - Perfil da espessura de parafina para o sistema 3, variando a temperatura externa.

### **6.3 - Conclusão**

Neste capítulo a modelagem dos fenômenos da difusão molecular, ablação e endurecimento do depósito nos proporcionou a possibilidade de compreender as variáveis que influenciam na deposição parafínica. Neste estudo, um modelo da literatura serviu de comparativo para a metodologia adotada neste trabalho. Os resultados comparativos se mostraram satisfatórios, tendo em vista a diferença entre as hipóteses adotadas.

A simulação das diversas condições de operação utilizando um aplicativo computacional *DepoSim*, nos permitiu compreender melhor a influência da composição da mistura e das temperaturas de operação na quantidade de depósito formada, assim como o papel da curva de solubilidade no fluxo mássico de deposição.

---

## **Capítulo 7**

### **Conclusão geral**

---

## 7. Conclusão geral

Neste trabalho foi realizado um estudo da deposição de parafinas, passando pelas etapas de estimação de propriedades de misturas de  $n$ -alcanos, do equilíbrio sólido-líquido e da modelagem e simulação da deposição. Os resultados obtidos em todas as etapas foram satisfatórios, quando comparados com os dados existentes na literatura.

No Capítulo 4, as correlações escolhidas foram validadas com dados da literatura, portanto se mostraram capazes de estimar as propriedades dos componentes puros e de uma mistura parafínica, sendo essas propriedades fundamentais para a realização dos cálculos do equilíbrio sólido-líquido dos sistemas parafínicos estudados e da simulação da deposição.

O modelo escolhido para descrever a deposição parafínica se mostrou adequado ao escoamento turbulento simulado, pois os resultados obtidos apresentaram um comportamento mais próximo da realidade do que os modelos descritos na literatura.

O programa desenvolvido neste trabalho foi nomeado de *DepoSim*, desenvolvido em MATLAB<sup>®</sup>, é considerado o produto final deste trabalho e se mostra uma ferramenta prática na simulação da deposição no escoamento de óleo parafínico. Portanto, sendo capaz de descrever a complexidade do processo simulado, o qual engloba os fenômenos de transferência de momento, calor e de massa e o equilíbrio de fases.

Sugestão de trabalhos futuros:

- Avaliar outros modelos termodinâmicos na descrição do equilíbrio sólido-líquido;
- Realização da modelagem transiente e comparação com a estacionária;
- Ampliar a modelagem para outros tipos de misturas de hidrocarbonetos, não apenas parafínicos;
- Integrar as etapas de estimação de propriedades, equilíbrio sólido-líquido e dos modelos de deposição dentro do programa *DepoSim*.

---

## **Referências bibliográficas**

---

## 8. Referências bibliográficas

AKBARZADEH, K.; ZOUGARI, M. Introduction to a Novel Approach for Modeling Wax Deposition in Fluid Flows. 1. Taylor-Couette System. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v.47, p. 953-963, 2008.

ASKE, N. A Flow Assurance Challenge. NTNU, 2007. <<http://www.ipt.ntnu.no/~jsg/undervisning/prosessering/gjester/LysarkAske2007.pdf>>. Acesso em: 04 de outubro de 2011.

AZEVEDO, L.F.A.; TEIXEIRA, A.M. A Critical Review of the Modeling of Wax Deposition Mechanisms. *Petrol. Sci. Technol.* v. 21, p. 393–408, 2003.

BAGATIN, R.; BUSTO, C.; CORRERA, S.; MARGARONE, M.; CARNIANI, C. Wax Modelling: There is Needb for Alternatives. In: SPE Russian Oil & Gas Technical Conference and Exhibition. Moscow, 2008. Society of Petroleum Engineers.

BURGER, E.D.; PERKINS, T.K.; STRIEGLER, J.H. Studies of Wax Deposition in The Trans Alaska Pipeline. *J. Petrol. Technol.* v.33, p.1075–1086, 1981.

CORDOBA A. J., SCHALL C. A. Application of a heat method to determine wax deposition in a hydrocarbon binary mixture. *Fuel.* v. 80, p. 1285-1291, 2001.

CORRERA, S., FASANO, A., FUSI, L., MERINO-GARCIA, D. Calculating Deposit Formation in the Pipelining of Waxy Crude Oils. *Meccanica.* v.42, p. 149–165, 2007.

COUTINHO, J. A. P. Predictive Local Composition Models: NRTL and UNIQUAC and their Application to Model Solid-Liquid Equilibrium of *n*-Alcanes. *Fluid Phase Equilibria*, v.158, p.447-457, 1999.

FARINA, A.; FASANO, A. Flow Characteristics of Waxy Crude Oils in Laboratory Experimental Loops. *Math. Comput. Model.* v.25, p.75–86, 1997.

FASANO, A.; FUSI, L.; CORRERA, S. Mathematical Models for Waxy Crude Oils. *Meccanica* v.39, p.441–482, 2004.

FUSI, L. On The Stationary Flow of a Waxy Crude Oil with Deposition Mechanisms. *Nonlinear Anal.* v.53, p.507–526, 2003.

FUSI, L.; FARINA, A. A Mathematical Model for Bingham-like Fluids with Viscoelastic Core. *Math. Phys.* v.55, p.826–847, 2004.

HANSEN, J.H.; FREDENSLUND, A.; PEDERSEN, K.S.; RONNINGSEN, H.P. A Thermodynamics Model for Predicting Wax Formation in Crude Oils. *AIChE Journal*, v. 34, p. 1937-1942, 1988.

HUANG, Z.; LEE, H. S.; SENRA, M.; FOGLER, H. S. A Fundamental Model of Wax Deposition in Subsea Oil Pipelines. *AIChE Journal*, v.57, n.11, p.2955– 2964, 2011.a

HUANG, Z.; LU, Y.; HOFFMANN, R.; AMUNDSEN, L.; FOGLER, H. S. A The Effect of Operating Temperatures on Wax Deposition. *Energy Fuels*, v.25, n.11, p.5180– 5188, 2011b.

LEIROZ, A.T.; AZEVEDO, L.F.A. Studies on the Mechanisms of Wax Deposition in Pipelines. In: Offshore Technology Conference. Houston, 2005. Offshore Technology Conference.

LINDELOFF, N.; KREJBJERG, K. A Compositional Model Simulating Wax Deposition in Pipeline Systems. *Energy Fuels*, v.16, p.887-891, 2002.

MAJEED, A.; BRINGEDAL, B.; OVERA, S. Model Calculates Wax Deposition for North Sea Oils. *Oil Gas Journal*. v.88, p.63–69. 1990.

OLIVEIRA, R. C., CARVALHO, C. H., OLIVEIRA, M. C. “Como aumentar a capacidade de transferência de petróleo em oleodutos”. *Petrobras, Rio de Janeiro*, v. 43, n.2, p. 92-99, junho, 2000.

PALOMINO YUPA, L. F. *Estudo Experimental da Deposição de Parafina em Escoamento Turbulento. Dissertação de Mestrado* – Departamento de Engenharia Mecânica, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2010.

PAN, S.; ZHU, J.; ZHANG, D.; RAZOUKI, A.; TALBOT, M.; WIERZCHOWSKI, S. Cases Studies on Simulation of Wax Deposition in Pipelines. In: INTERNATIONAL PETROLEUM TECHNOLOGY CONFERENCE, Doha, Qatar, 2009.

PEDERSEN, K.S.; SKOVBORG P.; RONNINGSEN H.P. Wax Precipitation from North Sea Crude Oil, *Energy Fuels*, v. 5, p. 924-932, 1991.

PERRY, R. H.; GREEN, D. W. *Perry's Chemical Engineers' Handbook*. McGraw-Hill. 7.ed., 1999.

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

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

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

SZKLO, A. S. *Fundamentos do refino de petróleo*. Rio de Janeiro: Interciência. 2005.

THOMAS, J. E. (Org.). *Fundamentos de Engenharia de Petróleo*. Rio de Janeiro: Interciência, 2001.

WON, K. W. Thermodynamics for Solid-Liquid-Vapor Equilibria: Wax Formation from Heavy Hydrocarbon Mixtures. *Fluid Phase Equilibria*. v. 30, p. 265-279, 1986.

YAWS, C. L. Chapter 11 - Thermal Conductivity of Liquid - Organic Compounds. *Transport Properties of Chemicals and Hydrocarbons*. Norwich, NY: William Andrew Publishing, p. 299-395, 2009.

YAWS, C. L.; DANG, L. L. X. Chapter 3 - Viscosity of Liquid - Organic Compounds. *Transport Properties of Chemicals and Hydrocarbons*. Norwich, NY: William Andrew Publishing, p. 101-193, 2009.

YAWS, C. L.; LIN, S. C. Chapter 11 - Enthalpy of Fusion at Freezing Point - Organic Compounds. *Thermophysical Properties of Chemicals and Hydrocarbons*. Norwich, NY: William Andrew Publishing, p. 552-591, 2009.

YAWS, C. L.; NARASIMHAM, P. K. Chapter 1 - Critical properties and acentric factor - Organic compounds *Thermophysical Properties of Chemicals and Hydrocarbons*. Norwich, NY: William Andrew Publishing, p. 1-95, 2009.

YAWS, C. L.; PIKE, R. W. Chapter 3 - Density of Liquids - Organic Compounds. *Thermophysical Properties of Chemicals and Hydrocarbons*. Norwich, NY: William Andrew Publishing, p. 106-197, 2009.