

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

Nº 107

P

P

E

Q



MODELAGEM MATEMÁTICA E SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL
DO ESCOAMENTO DE PETRÓLEO PARAFÍNICO EM DUTOS
CIRCULARES EM REGIME LAMINAR

Aluno: Jean Carlos Dias de Araújo

Orientadores: Prof. Dr. Sérgio Lucena
Prof. Dr. Jornandes Dias da Silva

PPEQ - Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Química
CEP. 50740-521 – Cidade Universitária-
Recife - PE
Telefax: 0-xx-81- 21267289

Recife/ PE

Março / 2008

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

MESTRADO EM ENGENHARIA QUÍMICA

MODELAGEM MATEMÁTICA E SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL DO
ESCOAMENTO DE PETRÓLEO PARAFÍNICO EM DUTOS CIRCULARES EM
REGIME LAMINAR

Dissertação apresentada ao Mestrado de Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco – UFPE, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química, Orientada pelo Prof. Dr. Sérgio Lucena e Prof. Dr. Jornandes Dias da Silva.

RECIFE, 24 DE MARÇO DE 2008.

A663m Araújo, Jean Carlos Dias de.

Modelagem matemática e simulação computacional do escoamento de petróleo parafínico em dutos circulares em regime laminar / Jean Carlos Dias de Araújo. – Recife: O Autor, 2008.

xviii, 132 f.; il., tabs.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2008.

Inclui Referências Bibliográficas, apêndices e anexos.

1. Engenharia Química. 2. Óleo Parafínico 3. Deposição. 4. Transporte. 5. Duto I. Título.

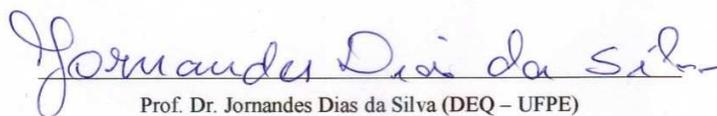
660.2 CDD (22.ed.)

UFPE/BCTG/2008-147

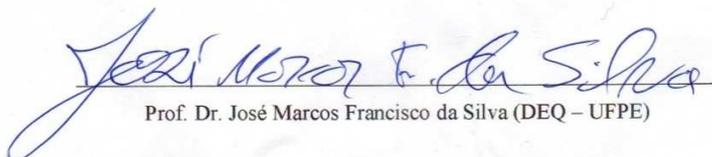
Dissertação de Mestrado defendida e aprovada em 24/03/2008 pela banca examinadora
constituída pelos seguintes professores:



Prof. Dr. Sérgio Lucena (DEQ – UFPE)



Prof. Dr. Jornandes Dias da Silva (DEQ – UFPE)



Prof. Dr. José Marcos Francisco da Silva (DEQ – UFPE)



Prof. Dr. Eduardo Lins de Barros Neto (DEQ - UFRN)

Agradecimentos

Aos meus familiares pelo apoio em todos os sentidos.

Aos integrantes atuais e ex-integrantes do Laboratório de Controle e Otimização de Processos (LACO) pela ajuda na execução deste trabalho.

Aos professores e funcionários do DEQ- UFPE.

Ao programa de recursos humanos da ANP, PRH-28 pela bolsa concedida tanto na graduação quanto na pós-graduação.

À FINEPE pelo apoio financeiro no desenvolvimento do projeto 08 (Garantia de Escoamento de Óleos Parafinico da Bacia do Recôncavo) da Rede Cooperativa de Engenharia de Campos Maduros, aproveitando para agradecer também a todos os pesquisadores e integrantes da Rede.

Resumo

A Deposição de parafina é um sério problema na produção e no transporte de petróleo pesado, causando um grande aumento nos custos destas operações. Transportando-se óleo parafínico através de dutos submetidos a temperaturas ambiente baixas este perderá calor pelas paredes do duto e o processo de formação e de deposição de cristais de parafina será iniciado na parte interna do mesmo, este fenômeno poderá acarretar gastos energéticos de bombeamento, decréscimo da produção e riscos ambientais de vazamento. A influência do modelo termodinâmico de deposição de parafinas e das condições de operação do transporte é avaliada na determinação do perfil de depósito. Os modelos termodinâmicos simulados apresentam validação experimental tanto como os perfis dinâmicos de deposição com dados experimentais extraídos da literatura. Foi desenvolvida ainda uma interface gráfica para o simulador computacional, concebida em ambiente MATLAB de modo a facilitar a simulação do processo de deposição da parafina no escoamento em duto circular em regime laminar.

Palavras-chaves: óleo parafínico, deposição, transporte, duto.

Abstract

The Deposition of paraffin is a serious problem in the production and transportation of heavy oil, causing a large increase in the costs of these operations. At the Transporting of paraffinic oil through pipelines subjected to low temperatures environmental, heat will be lost through the walls of the duct and the process of formation and deposition of paraffinic crystals will start at the inner wall of the duct, this phenomenon may result in additional spending in pumping energy, decrease of the production and environmental risks due to leakages. The influence of thermodynamic model of paraffin deposition and operational conditions of the transport is evaluated in determining the profile of deposit. The thermodynamic models have been simulated and experimentally validated. The profiles of dynamic deposition were also simulated and experimentally validated with data extracted from the literature. A graphical interface for the computer simulator was developed in MATLAB environment to facilitate numerical studies of the phenomenon.

Keywords: paraffinic oil, deposition, transportation, duct.

Sumário

Lista de Figuras	xi
Lista de Tabelas	xiv
Lista de Símbolos	xvi
Notação Geral	xvi
Símbolos Gregos	xviii
Sobrescritos	xx
Subscritos	xx
Resumo	vii
Abstract	viii
Capítulo 1	21
Introdução	21
Capítulo 2	24
Objetivos.....	24
2.1. Objetivo	24
2.2. Objetivos Específicos	24
Capítulo 3	26
Revisão Bibliográfica	26
3.1. Estimativa de Propriedades	26
3.2. Modelagem Termodinâmica.....	27
3.2.1. Modelos de Solução Sólida	28
3.3. Simulação do Escoamento e Deposição	32
Capítulo 4	37
Metodologia.....	37
Capítulo 5	39
Modelagem Matemática	39
5.1. Estimativa de Propriedades	40
5.2. Balanço de Energia no Escoamento	50
5.3. Equilíbrio Sólido-Líquido	61
5.4. Transferência de Massa e Formação do Depósito.....	68
5.5. Sincronização dos Modelos e Simulação Numérica.....	72

Capítulo 6	74
Resultados e Discussões	74
6.1. Balanço De Energia Do Escoamento.....	77
6.1.1. Implementação Numérica.....	77
6.1.2. Validação da metodologia numérica para pequenos comprimentos de tubos....	77
6.1.3. Validação da Metodologia Numérica para Grandes Comprimentos de Tubos ..	80
6.2. Equilíbrio Líquido-Sólido	83
6.2.1 Implementação Numérica.....	83
6.2.2. Validação dos Modelos com Dados Experimentais da Literatura.....	84
6.3. Deposição em Regime Laminar	89
6.3.1. Validação com Dados Experimentais da Literatura	89
6.3.2. Avaliações com caso de estudo hipotético.	92
6.4. Concepção e Implementação do Software.....	97
6.4.1. Concepção e Montagem do Simulador.....	97
6.4.2. Testes de Execução do Simulador	99
Conclusões e Perspectivas Futuras	115
Bibliografia	117
Apêndice A	121
Método UNIFAC.....	121
Apêndice B	125
Cálculo de Flash para o Equilíbrio Líquido-Sólido.....	125
Apêndice C	126
<i>pdepe</i> e Método das Linhas	126
Anexo A	128
Guia de Utilização Interface Gráfica.....	128
Anexo B	132
Estimativa de Propriedades Físicas	132

Lista de Figuras

Figura 3.1. Esquema do processo de deposição de parafina no escoamento de óleo parafínico em duto.....	32
Figura 3.2. Determinação da TIAC utilizando microscopia ótica.....	33
Figura 5.1. Diagrama esquemático do processo de deposição de parafinas no escoamento.....	38
Figura 5.2. Volume de controle infinitesimal usado no balanço de momento.....	48
Figura 5.3. Volume de controle infinitesimal usado no balanço de energia.....	52
Figura 5.4 Diagrama esquemático do ciclo termodinâmico de um componente passando da fase líquida para a sólida.....	59
Figura 5.5. Algoritmo de implementação computacional do processo de deposição.....	71
Figura 6.1. Roteiro de simulação das etapas da modelagem.....	72
Figura 6.2. Comparação entre a solução analítica e pelo Método das linhas na solução da Equação 5.56 para pequenos valores de comprimento de duto, soluções ao longo do comprimento.....	76
Figura 6.3. Comparação entre a solução analítica e pelo Método das linhas na solução da Equação 5.56 para pequenos valores de comprimento de duto, soluções ao longo do raio.....	77
Figura 6.4. Comparação entre a solução analítica e pelo Método das linhas na solução da Equação 5.56 para grandes valores de comprimento de duto, soluções ao longo do comprimento.....	79
Figura 6.5. Comparação entre a solução analítica e pelo MEF na solução da Equação 5.56 para grandes valores de comprimento de duto, soluções ao longo do raio.....	80
Figura 6.6. Porcentagem de parafina depositada em função da temperatura, comparação entre modelos simulados e resultados experimentais.....	82
Figura 6.7. Porcentagem em massa de C-20 na fase líquida.....	84

Figura 6.8. Número de mols da fase líquida pelo número de mols da mistura, <i>Lx</i>	85
Figura 6.9. Comparação do total de massa depositada simulado pelo modelo com dados experimentais extraídos da literatura.....	88
Figura 6.10. Espessura de depósito ao longo do duto.....	89
Figura 6.11. espessura do depósito de parafina ao longo do comprimento do duto, tempo de deposição de dois dias.....	90
Figura 6.12. efeito da velocidade de entrada do óleo na espessura de depósito de cera ao longo do duto decorrido um tempo de 8 dias.....	91
Figura 6.13. avaliação do efeito da variação da temperatura de entrada no duto sobre a formação de depósito, para temperatura de entrada maior que a TIAC decorrido um tempo de 8 dias.....	93
Figura 6.14. avaliação do efeito da variação da temperatura de entrada no duto sobre a formação de depósito, para temperatura de entrada menor que a TIAC decorrido um tempo de 8 dias.....	94
Figura 6.15. Diagrama de funcionalidade da interface desenvolvida.....	96
Figura 6.16. Janela de edição de mistura de hidrocarbonetos.....	98
Figura 6.17. Resultado da estimativa de propriedades.....	99
Figura 6.18. Inserção de dados de equilíbrio de fases.....	100
Figura 6.19. Resultados do cálculo de equilíbrio de fases.....	101
Figura 6.20. Inserção de cálculo de equilíbrio de fases.....	102
Figura 6.21. Janela de edição de mistura de hidrocarbonetos.....	104
Figura 6.22. Resultado da estimativa de propriedades.....	105
Figura 6.23. Inserção de dados de equilíbrio de fases.....	106
Figura 6.24. Resultados do cálculo de equilíbrio de fases.....	107
Figura 6.25. Inserção de cálculo de equilíbrio de fases.....	108
Figura 6.26. Perfil de temperatura no instante inicial.....	110
Figura 6.27. Contorno de velocidade em t=20 horas.....	111
Figura 6.28. Contorno de velocidade em t=45 horas.....	111
Figura 6.29. Contorno de velocidade em t=150 horas.....	112
Figura 6.30. Perfil de deposição, 80 horas.....	112

Figura A.1. Interface de Simulação do Escoamento.....	127
Figura A.2. Interface de Caracterização do Óleo.....	128

Lista de Tabelas

Tabela 5.1: propriedades físicas avaliadas no trabalho.....	39
Tabela 5.2: propriedades termodinâmicas dos n -alcanos puros.....	40
Tabela 5.3: valores dos grupos de contribuição usados no método de Sastri- Rao.....	44
Tabela 5.4: Valores dos grupos de contribuição usados no método de Grunberg- Nissan, $G_{Nij}(298 K)$	44
Tabela 5.5: Valores dos grupos de contribuição usados no método de Sastri (1998).....	45
Tabela 5.6. Valores dos grupos de contribuição usados no método de Růzicka – Domalski (1993).....	47
Tabela 6.1. Frações molares das misturas analisadas no trabalho.....	73
Tabela 6.2. dados para simulação do balanço de energia.....	75
Tabela 6.3. dados para simulação do balanço de energia.....	78
Tabela 6.4. modelos implementados no trabalho.....	82
Tabela 6.5. Desvio entre a TIAC experimental e a simulada no artigo de referência e no presente trabalho.....	83
Tabela 6.6. Parâmetros experimentais.....	87
Tabela 6.7. dados operacionais usados na simulação.....	92
Tabela 6.8. Dados de composição.....	97
Tabela 6.9. Parâmetros experimentais.....	97
Tabela 6.10. Inserção de dados de equilíbrio.....	99
Tabela 6.11. Dados de composição.....	103
Tabela 6.12. Parâmetros experimentais.....	103
Tabela 6.13. Inserção de dados de equilíbrio.....	105
Tabela 6.14. Parâmetros de entrada da simulação.....	109
Tabela Ap.1. Lista de símbolos utilizados no Apêndice A.....	122
Tabela B.1. Densidade média da mistura.....	130
Tabela B.2. Viscosidade da mistura.....	131

Tabela B.3. Condutividade térmica da mistura.....	131
Tabela B.4. Difusividade da cera na parafina.....	132
Tabela B.5. Capacidade calorífica da mistura.....	132

Lista de Símbolos

Notação Geral

Símbolo	Descrição
A	Parâmetro da equação de Estado de Peng-Robinson.
A_{η}	Parâmetro da correlação de Guzman-Andrade para Viscosidade ($Pa.s$).
A_{CP}	Parâmetro da correlação de Rùzick - Domalski para Capacidade Calorífica.
a	Parâmetro da equação de Estado de Peng-Robinson.
a_w	Parâmetro para ajuste linear da densidade da cera ($Kg/m^3.K$).
a_m	Parâmetro para ajuste linear da densidade da mistura.
a_{CP}	Parâmetro da correlação de Rùzick - Domalski para Capacidade Calorífica.
B	Parâmetro da equação de Estado de Peng-Robinson.
B_{η}	Parâmetro da correlação de Guzman-Andrade para Viscosidade (l/K).
B_{CP}	Parâmetro da correlação de Rùzick - Domalski para Capacidade Calorífica.
b	Parâmetro da equação de Estado de Peng-Robinson.
b_{CP}	Parâmetro da correlação de Rùzick - Domalski para Capacidade Calorífica.
C_0	Constante de Integração.
C_1	Constante de Integração.
C_2	Constante de Integração.
C_p	Capacidade Calorífica ($J/mol.K$).
D_{AB}	Difusividade de A em B (m^2/s).
D_{CP}	Parâmetro da correlação de Rùzick - Domalski para Capacidade Calorífica.
d_{CP}	Parâmetro da correlação de Rùzick - Domalski para Capacidade Calorífica.

e	Fluxo combinado de Energia (J/m^2s).
f	Fugacidade (Pa).
G	Energia livre de Gibbs (J).
G_N	Parâmetro da correlação Grunberg-Nissan para viscosidade (cp).
g	Aceleração da gravidade (m/s^2).
H	Entalpia (J).
h	Espessura de depósito (m).
J	Fluxo molar (mol/m^2s).
j	Fluxo mássico (Kg/m^2s).
K	Kelvin, escala absoluta de temperatura.
K_i	Constante de Equilíbrio do Componente i .
k	Condutividade térmica ($W/m^2.K$).
k_d	Taxa de deposição (Kg/s).
L	Comprimento total do duto (m).
L_x	Número de mols da fase líquida dividido pelo número de mols da mistura.
L_s	Número de mols da fase sólida dividido pelo número de mols da mistura.
M_i	Peso molecular do componente i (g/mol).
m	Parâmetro da lei de potência ($Pa.s^n$).
m_i	Massa do componente i (Kg).
m_l	Parâmetro da correlação de Sastri para condutividade térmica da mistura líquida (atm).
$N\eta$	Parâmetro da correlação de Sastri-Rao para estimativa da viscosidade ($mPa.s$).
n	Parâmetro da lei de potência.
n_i	Número de mols ($mols$).
P	Pressão (Pa).
P_{VP}	Pressão de Vapor (Pa).
q	Fluxo de calor ($J/m^2.s$).
R	Constante dos gases ideais ($8,314 J/mol.K$).
R_0	Raio Total (m).
R_w	Raio útil (m).

r	Raio (m).
S	Entropia (J/K).
s_i	Fração molar na fase sólida.
T	Temperatura (K).
T_0	Temperatura de entrada no tubo (K).
T_1	Temperatura na parede interna do tubo (K).
T_∞	Temperatura ambiente (K).
t	Tempo (s).
V	Volume (m^3).
V_i	Volume do Componente i (m^3).
v	Velocidade (m/s).
v_{max}	Velocidade máxima (m/s).
W_{GN}	Parâmetro da correlação Grunberg-Nissan para viscosidade (cp).
w_i	Fração mássica na alimentação
w_{si}	Fração mássica da fase sólida na mistura
w_{ti}	Fração mássica na fase sólida
x	Direção coordenada (m).
x_i	Fração molar na fase líquida.
y	Direção coordenada (m).
y_i	Fração molar na fase vapor.
Z	Fator de compressibilidade.
z	Direção coordenada (m).
z_i	Fração molar na alimentação.

Símbolos Gregos

Símbolo	Descrição
α	Difusividade Térmica (m^2/s).
α_i	Parâmetro da equação de estado de Peng-Robinson.

β	Função beta.
Γ	Função gamma.
γ	Coefficiente de atividade.
$\dot{\gamma}$	Tensor taxa de deformação ($1/s$).
Δ	Varição
ΔC_p	Capacidade calorífica de fusão ($J/mol.K$).
Δ_{NG}	Parâmetro da correlação Grunberg-Nissan para viscosidade.
δ_i	Parâmetro de solubilidade.
$\delta_{i,j}$	Parâmetro de interação binária em regra de mistura.
δ_{xy}	Delta de Kronecker
ε	Parâmetro da correlação de Hayduk-Minhas para difusividade da cera no óleo.
ζ	Comprimento adimensional.
η	Viscosidade (cp)
η_B	Parâmetro da correlação de Sastri-Rao para viscosidade ($mPa.s$).
Θ	Temperatura adimensional.
θ	Função.
λ	Parâmetro de interação binária.
μ	Potencial químico (J/mol).
ξ	Raio adimensional.
ρ	Densidade (Kg/m^3).
ρ_{ma}	Parâmetro para ajuste linear da densidade da mistura líquida (Kg/m^3).
ρ_w	Parâmetro para ajuste linear da densidade da cera (Kg/m^3).
σ	Função sigma.
τ	Tensão Superficial (dyn/cm).
$\tau_{x,y}$	Tensão de Cisalhamento (Pa).
ϕ	Fluxo combinado de momento ($Kg.m/s^2$).
φ	Fração volumétrica.

ω_i	Fator acêntrico.
ω	Função omega

Sobrescritos

Símbolo	Descrição
f	Fusão.
L	Líquido.
S	Sólido.
SL	Sólido-Líquido
T	Transição.
—	Valor médio.

Subscritos

Símbolo	Descrição
A	Componente A .
AB	A em B .
b	Ponto de bolha.
c	Crítica, propriedades.
cor	Coordenação.
i	Índice de componente.
m	Mistura.
max	Máxima.
$puro$	Puro.
r	Referência.
w	Cera.

Capítulo 1

Introdução

A produção de petróleo constitui a atividade mais importante na manutenção da matriz energética mundial, a maioria das recentes descobertas de bacias propícias à exploração no Brasil encontra-se distantes dos litorais, tornando ainda mais importante a operação de transporte dos óleos oriundos desses campos de produção em condições severas, como o transporte através de dutos submersos, (LEIROZ, 2004).

Outro aspecto importante e atual na produção e no transporte de óleos pesados no Brasil é o crescente aumento da viscosidade do óleo, o petróleo brasileiro é cada vez mais pesado e a garantia do escoamento desse tipo de mistura constitui um desafio a ser superado.

O escoamento de óleos produzidos em plataformas marítimas através de dutos submarinos e a produção de óleos historicamente parafínicos em terra, como o caso do óleo da bacia do Recôncavo baiano, constitui desafios ligados à produção e transporte de óleo nesse começo de século. Em particular a deposição de parafina é um sério problema enfrentado na produção e no transporte de petróleo pesado, causando um relevante aumento de custos relacionados a estas operações. Se o óleo parafínico é transportado através de dutos e submetido a temperaturas ambientais baixas, o processo de formação e deposição de cristais de parafina será iniciado nas paredes do duto através de diversos mecanismos, este fenômeno acarreta gastos energéticos de bombeamento, decréscimo da produção, aumento da pressão e riscos de vazamento de óleo.

Em geral os óleos pesados são aquecidos para terem sua viscosidade diminuída (a fim de reduzir custos energéticos) e então bombeados em oleodutos. Como a temperatura do meio ambiente é mais baixa que a temperatura do óleo (principalmente quando se transporta óleo em dutos submersos), esse passa a perder calor para o meio externo, conseqüentemente, a temperatura do óleo começa a reduzir-se. Sendo assim, os *n*-alcanos mais pesados, que possuem ponto de fusão mais elevado, começam a cristalizar e depositar-se, ou seja, ocorre o surgimento da fase sólida, (SVENDSEN, 1993). A parafina existente na fase sólida apresenta-se como cristais ortorrômnicos bem definidos quando a temperatura é reduzida lentamente. Caso a mesma tenha uma redução brusca ou existam impurezas a morfologia se modificará, os cristais serão hexagonais ou amorfos.

No estudo do processo de deposição de parafina, assume-se que o mesmo se deve a vários fenômenos, como: difusão molecular, dispersão cisalhante e difusão Browniana, o processo relevante é a difusão molecular no transporte em tubulações (BURGER *et al.*, 1981).

Óleos parafínicos são caracterizados por conterem uma quantidade elevada de parafinas, as quais são formadas de hidrocarbonetos pesados, em geral *n*-alcanos maiores que C18 que podem atingir C70. Várias pesquisas têm sido realizadas por muito tempo, em geral, tais estudos têm se concentrado principalmente na determinação da temperatura de aparecimento do primeiro cristal de parafina (“WAP, *WAX APPEARANCE POINT*”), (COUTINHO, 1999). Contudo, a quantidade de cristais formados é responsável pela modificação das propriedades reológicas da solução, logo, o conhecimento do “WAP” não é suficiente para compreensão total do sistema.

Várias técnicas são utilizadas para prevenir o depósito de parafina em sistemas de transporte e até em equipamentos da refinaria, tais como, aquecedores, estações de bombeamento e uso de aditivos. Todas as técnicas seriam bem melhor utilizadas caso houvesse uma simulação eficiente do processo de precipitação. Tornando possível a tomada de decisões preventivas e corretivas com base em estimativas obtidas através de análises de sensibilidade realizadas por um aplicativo computacional com um investimento relativamente baixo.

Este trabalho visa elaborar uma ferramenta prática de simulação do escoamento de óleo parafínico em dutos circulares em regime laminar que possibilite a realização das

análises de sensibilidade importantes para a tomada de decisão no processo de transporte de petróleo parafínico no tocante ao problema de precipitação de parafinas na parede interna da tubulação.

Capítulo 2

Objetivos

2.1. Objetivo

Determinar as condições que garantam, a baixos custos, um escoamento seguro para o óleo parafínico da bacia do Recôncavo. Para alcançar esse objetivo geral, um simulador computacional deve ser desenvolvido, alimentado com dados da caracterização termodinâmica do óleo da bacia do Recôncavo, para realização da modelagem do equilíbrio de fases do sistema. Seguido de uma análise de sensibilidade dos parâmetros operacionais adotados no processo de transporte deste óleo para a refinaria que servirá como dados de entrada para simulação do escoamento e processo de deposição realizado pelo software, determinando assim as condições ótimas de operação.

2.2. Objetivos Específicos

- Fazer a seleção de propriedades físicas dos componentes puros da mistura de hidrocarbonetos e propriedades médias da fase óleo e da fase cera;
- Realizar a modelagem dos processos de transferência de calor no escoamento de óleo parafínico, da termodinâmica de equilíbrio líquido – sólido e do processo dinâmico de deposição;
- Acoplar as rotinas geradas das simulações dos diversos processos em um aplicativo de interface gráfica amigável;

- Realizar análises de sensibilidade através de ferramentas do aplicativo desenvolvido.

Capítulo 3

Revisão Bibliográfica

3.1. Estimativa de Propriedades

Em seus estudos sobre equilíbrio sólido– líquido de misturas de hidrocarbonetos, Won (1986), apresentou um conjunto de correlações para propriedades termofísicas de *n*-alcanos que foram utilizadas nos cálculo de equilíbrio. Com o passar do tempo correlações mais precisas para determinação dessas propriedades foram desenvolvidas. Riazi *et al.* (1995) apresentaram uma coleção mais acurada e mais aplicável, realizando a determinação de suas propriedades em função de uma fração “*plus*” dos componentes, o que pode melhorar os resultados para misturas mais complexas.

Correlações mais generalizadas podem ser utilizadas para determinação dessas propriedades, contudo o erro associado a modelos como o de Constantinnou - Gani e Joback (POLING *et al.*, 2000) são maiores, apesar de levar-se em consideração apenas grupos de contribuição das moléculas, fornecendo a opção de construção de qualquer molécula, o que poderia estender o uso do aplicativo em desenvolvimento para processos de deposição de óleo não apenas parafínicos, mas também naftênicos em uma primeira aproximação. Um importante aspecto na determinação das propriedades físicas é que deve ser levado em conta o tipo de abordagem empregada na modelagem do escoamento.

Existem dois tipos de abordagens quanto à composição do óleo:

- a) **Abordagem 1:** Admite que todos os componentes da mistura são precipitáveis;
- b) **Abordagem 2:** Leva em conta uma fase solvente, não precipitável, que reúne todos os componentes de menor peso molecular da mistura, necessitando para tanto de uma correlação pseudocomponente para determinação das propriedades desta fração.

O presente trabalho considerou a abordagem 1 como base dos fenômenos relevantes no processo.

Kontogeorgis *et al.* (1997), apresentaram uma revisão de um conjunto de correlações para as propriedades críticas e fator acêntrico para *n*-alcanos de cadeia longa bastante interessante do ponto de vista de erros associados a cada método na determinação de cada propriedade.

Para determinação do comportamento volumétrico da mistura líquida foi utilizada a Equação de Estado de Peng – Robinson sempre que necessário.

Na modelagem do processo de precipitação de parafinas é importante também determinar as propriedades físicas médias para a mistura de hidrocarboneto na fase fluida e determinar as propriedades da cera, como a densidade, viscosidade, condutividade térmica da mistura e a difusividade da cera no óleo. Classicamente essas propriedades são tomadas com base em parâmetros medidos experimentalmente para cada óleo, e trabalhos de simulações de deposição de parafinas em escoamento de óleo parafínico apresentam boas seleções de correlações, como Svendsen (1993) e Nazar *et al.* (2001), contudo a necessidade de se obter parâmetros para essas correlações empíricas limitaria o software a ser desenvolvido, sendo assim correlações baseadas em contribuição de grupos também podem ser utilizadas (POLING *et al.*, 2000).

3.2. Modelagem Termodinâmica

Existem vários modelos termodinâmicos de deposição de parafinas que podem ser aplicados para a obtenção das constantes de equilíbrio líquido-sólido dos componentes presentes no óleo (COUTINHO, 1999). Esses modelos se diferenciam pelo método de

avaliação da não-idealidade das fases presentes na mistura. Contudo todos os modelos assumem que a constante de equilíbrio líquido-sólido pode ser expressa como:

$$K_i^{SL} = \frac{f_{puroi}^L(P, T)}{f_{puroi}^S(P, T)} = \exp \left[\frac{\Delta H_i^f}{RT_i^f} \left(\frac{T_i^f}{T} - 1 \right) - \frac{\Delta C_{p_i}}{R} \left(\frac{T_i^f}{T} - 1 \right) + \frac{\Delta C_{p_i}}{R} \left(\ln \frac{T_i^f}{T} \right) \right] \quad (3.1)$$

Em que f é a fugacidade, P é a pressão, T é a temperatura, R é a constante dos gases ideais, ΔH_i^f é a entalpia de fusão, T_i^f é a temperatura de fusão, ΔC_{p_i} é a capacidade calorífica de fusão e o índice i se refere ao componente puro. A fugacidade na fase líquida da Equação 3.1 pode ser estimada com o uso de qualquer equação de estado, de posse dela e das correlações que expressem as propriedades físicas dos componentes da mistura é possível obter a fugacidade do componente na fase sólida. É necessário agora caracterizar a fase sólida, para o cálculo do equilíbrio de fases, existem duas classes de métodos de se realizar essa caracterização, “Modelos de Solução Sólida” e “Modelos de Fase Multi - Sólida” (FIROOZABAD, 1999).

3.2.1. Modelos de Solução Sólida

Esse método assume que a fase sólida se comporta como uma solução, desta forma a fugacidade da fase sólida pode ser expressa como:

$$f_{puroi}^S(P, T, s_i) = s_i \gamma(P, T, s_i) f_{puroi}^S(P, T) \quad (3.2)$$

Da mesma forma a fugacidade do componente na solução líquida será expressa por:

$$f_{puroi}^L(P, T, x_i) = x_i \gamma(P, T, x_i) f_{puroi}^L(P, T) \quad (3.3)$$

A constante de equilíbrio pode então ser definida como:

$$K_i^{SL} = \frac{s_i}{x_i} = \frac{\gamma(P, T, x_i) f_{puro,i}^L(P, T)}{\gamma(P, T, s_i) f_{puro,i}^S(P, T)} \quad (3.4)$$

A combinação das equações 3.1 e 3.4 é base do desenvolvimento de modelagens do equilíbrio líquido-sólido. Em muitos trabalhos a variação da capacidade calorífica dos componentes é desprezada, (WON, 1985 e 1986; HANSEN *et al.*, 1988).

Won (1985) utilizou a teoria da solução ideal para descrever em uma primeira aproximação o equilíbrio líquido-sólido, neste modelo é assumido que ambas as fases, tanto a líquida quanto a sólida são ideais, e conseqüentemente tendo seus coeficientes de atividades iguais a um, assim teremos que, através da Equação 3.1 e adotando as alterações propostas teremos que:

$$K_i^{SL} = \frac{s_i}{x_i} = \exp \left[\frac{\Delta H^f}{RT} \left(1 - \frac{T}{T^f} \right) + \frac{\Delta H^T}{RT} \left(1 - \frac{T}{T^T} \right) \right] \quad (3.5)$$

O sobrescrito T na Equação 3.5 diz respeito à transição líquido-sólido.

Won (1986) adotou a teoria da solução regular para a descrição da fase sólida e assume que todos os componentes são cristalizáveis. Para a determinação dos parâmetros de solubilidade e para determinação das propriedades termo-físicas são adotadas correlações que não distinguem as famílias de hidrocarbonetos. Assim para determinação dos coeficientes de atividade dos componentes da misturas de hidrocarbonetos utilizando a teoria da solução regular modificada, teremos:

$$\ln \gamma_i = \frac{V_i (\bar{\delta} - \delta_i)^2}{RT} \quad (3.6)$$

$$\bar{\delta} = \sum \varphi_i \delta_i \quad (3.7)$$

$$\varphi_i^L = \frac{x_i \underline{V}_i}{\sum x_i \underline{V}_i} \quad (3.8)$$

$$\varphi_i^S = \frac{s_i \underline{V}_i}{\sum s_i \underline{V}_i} \quad (3.9)$$

Em que γ é o coeficiente de atividade, x é a fração molar na fase líquida, s é a fração molar na fase sólida, \underline{V} é o volume molar do componente, δ_i é o parâmetro de solubilidade, φ é a fração volumétrica do componente i e $\bar{\delta}$ é a solubilidade média da mistura. Esses parâmetros de solubilidade da fase líquida e sólida são calculados a partir de correlações que usam a entalpia de vaporização.

Ungerer *et al.* (1995) apresentam uma nova classe de modelos baseados na idéia do uso da Equação 3.1 para estimar a fugacidade da fase sólida. A descrição da fase líquida é feita através do uso de uma equação de estado que pode ser usada a altas pressões. esta metodologia tem sido o caminho encontrado para realizar o EVLS (Equilíbrio vapor-líquido-sólido) a altas pressões. O que caracteriza este modelo é o fato da fase sólida ser formada por múltiplas fases sólida puras. Componentes não-parafínicos podem também estar presente na fase sólida, contudo com propriedades termofísicas específicas para estes compostos, novas correlações devem ser propostas para outras famílias de hidrocarbonetos.

Pauly *et al.* (1998) apresentam aparato experimental para determinação de TIAC (Temperatura de Início de Aparecimento de Cristal) do sistema decano (solvente) e parafinas pesadas e compara a eficiência dos seguintes modelos:

- Won (1986), cuja determinação da não-idealidade da fase líquida e sólida é feita através da teoria da solução regular;
- Pedersen *et al.* (1991), bem semelhante ao modelo de Won (1986) considerando que fase sólida tem comportamento ideal;
- Hansen *et al.* (1988), em que a fase sólida também é ideal e a não idealidade da fase líquida é obtida através da teoria de Flory (1953) para soluções poliméricas;

- Coutinho *et al.* (1996), em que o uso da teoria da composição local de Wilson é usada para determinação da não idealidade da fase líquida;
- Ungerer *et al.* (1995), usando a equação de Peng-Robinson para determinação da fugacidade da fase líquida e solução ideal para a mesma fase.

Seus resultados comparativos mostraram que fundamentalmente os modelos usados da teoria da solução sólida apresentam melhores resultados na determinação da variação da constante de equilíbrio com a temperatura, no entanto, não são precisos como os modelos da classe de Ungerer *et al.* (1995) na determinação da TIAC.

Semelhante ao trabalho de Pauly *et al.* (1998), Dauphin *et al.* (1998) apresentam aparato experimental para determinação de TIAC de sistema decano (solvente) e parafinas pesadas, contudo realizando um estudo comparativo entre os modelos de composição local UNIQUAC e WILSON para determinação da não-idealidade da fase sólida e para ambos os casos a não-idealidade da fase líquida foi determinada pela teoria de Flory (1953), esses estudos comprovaram a melhor adequação do modelo UNIQUAC na determinação das composições de equilíbrio em várias temperaturas.

Modelos de energia livre preditivos são muito aplicados na determinação da não idealidade das fases (PAULY, 2000), um modelo preditivo de energia livre descreve a não-idealidade das parafinas ortorrômicas estes tipos de modelos podem ser considerados como um retorno ao modelo de Won (1986) e apresentam aproximações na estimativa dos parâmetros de solubilidade baseados no calor de sublimação dos componentes puros. Esta sugestão pode ser encontrada no conceito da composição local, onde as energias de interação são estimadas a partir dos calores de sublimação dos componentes puros. Esta aproximação foi aplicada para o modelo de Wilson e então estendida para NRTL, UNIQUAC e posteriormente UNIFAC, (COUTINHO *et al.*, 1999).

Uma seqüência natural desse último trabalho seria a avaliação comparativa agora do modelo UNIQUAC com modelo NRTL para determinação da não-idealidade da fase sólida, (COUTINHO *et al.*, 1999). Contudo a não-idealidade da fase líquida não foi mais obtida pelo uso apenas da teoria de Flory (1953) para soluções poliméricas e sim pelo método de contribuição de grupos UNIFAC, para cálculo das interações energéticas entre as moléculas.

A avaliação comparativa de métodos de determinação de coeficientes de atividades tem sido realizada a cada novo modelo termodinâmico desenvolvido (CHEN *et al.*, 2006), com vistas a estabelecer um modelo com maior aplicabilidade, novas combinações têm sido testadas no que diz respeito a que método deve ser aplicado a fase mais adequada.

Métodos matemáticos também surgem como alternativa de solução do problema, como aplicação de métodos de otimização para cálculo de equilíbrio, com a tentativa de se estabilizar a solução do problema de característica intrinsecamente não-linear, (SOUZA, 2004).

3.3. Simulação do Escoamento e Deposição

Quando o óleo transportado através de dutos ou canais é submetido a uma temperatura abaixo da TIAC os cristais de parafina começam a aparecer, a determinação das concentrações de saturação das fases líquida e sólida é feita através da modelagem termodinâmica do processo, basta agora avaliar os mecanismos pelos quais esses cristais são transportados até a parede interna do duto. Esse transporte está intimamente ligado ao perfil interno de temperatura do escoamento, que por sua vez depende do comportamento reológico do fluido, sendo assim o balanço de energia do escoamento está intimamente ligado ao perfil de deposição de parafina na parede interna do duto. Outro aspecto que foi levado em conta na revisão bibliográfica foi do mecanismo de transporte de massa relevante no escoamento em dutos.

Burger *et al.* (1981) realizou estudos experimentais com o objetivo de se analisar os mecanismos responsáveis pela deposição de parafina no escoamento de óleo, de acordo com o trabalho a taxa de deposição seria formada pela contribuição da difusão molecular da cera no óleo e uma taxa de incorporação de depósito, desta forma:

$$\frac{dm}{dt} = \rho_w A_S D_m \frac{d\varphi}{dT} \frac{dT}{dr} + k^* \varphi_w^* \dot{\gamma} A_S \quad (3.10)$$

Em que m é massa de parafina depositada, t é o tempo, φ é a fração volumétrica da parafina no óleo, r é o raio do duto, A_S é a área da seção transversal do duto, D_m é

difusividade da cera no óleo, k^* é uma constante da taxa de deposição, φ^* uma fração adimensional, ρ_w a densidade média da cera e $\dot{\gamma}$ a taxa de cisalhamento. Neste trabalho Burger *et al.* (1981) concluíram em seus experimentos que a difusão Browniana não é relevante no processo de deposição.

Svendsen (1993) apresenta um modelo bastante completo para prever a taxa de deposição de parafinas no escoamento em duto circular, usa como mistura de teste um óleo bi-componentes, e no modelo termodinâmico de equilíbrio líquido – sólido considera que a razão entre os coeficientes de atividade das fases envolvidas é constante e igual a um. O regime de escoamento é laminar e apresenta de forma bastante clara o algoritmo de acoplamento dos fenômenos termodinâmicos e de transferências envolvidos. Não compara os resultados com dados experimentais, porém sua formulação do problema serve até hoje para os trabalhos mais recentes como referência na modelagem matemática. Neste trabalho não foi considerada a taxa de cisalhamento e a difusão Browniana, apenas a difusão molecular é avaliada, quanto à característica reológica do fluido foi assumido o modelo de “Power Law”, também foi desprezada a contribuição da difusão de calor no eixo axial do duto na solução da equação de energia do escoamento. Um modelo semelhante ao empregado por Svendsen (1993) foi desenvolvido por Brown *et al.* (1993), também foram feitas comparações com resultados experimentais.

Nazar *et al.* (2000) apresentam um modelo matemático deposição de parafinas em dutos circulares em regimes laminar e turbulento. Consideram além do fenômeno de difusão a taxa de remoção de parafina depositada em escoamento turbulento. Apresentam composição da mistura de hidrocarbonetos bem mais complexa que a do trabalho de Svendsen (1993), e também apresentam comparação com resultados experimentais, sendo estes concordantes com o modelo apenas no regime laminar, o trabalho de Nazar *et al.* (2000) não foi aplicado a um sistema industrial de transporte de óleo.

Mustafá *et al.* (2000), apresentam modelagem matemática clássica da deposição de parafinas, em regime laminar com mistura de hidrocarbonetos bi-componente representativo do óleo cru real estudado, basicamente uma aplicação da metodologia de Svendsen (1993) para modelagem do equilíbrio de fases, acopladas com soluções semi-analíticas para o balanço de energia no escoamento, e a um sistema real de dutos com dimensões consideráveis, a difusão de calor no eixo axial da tubulação não foi

negligenciada. O esquema adotado na modelagem de Svendsen é o mesmo apresentado na Figura 3.1, retirado do trabalho de Ribeiro *et al.*(1996).

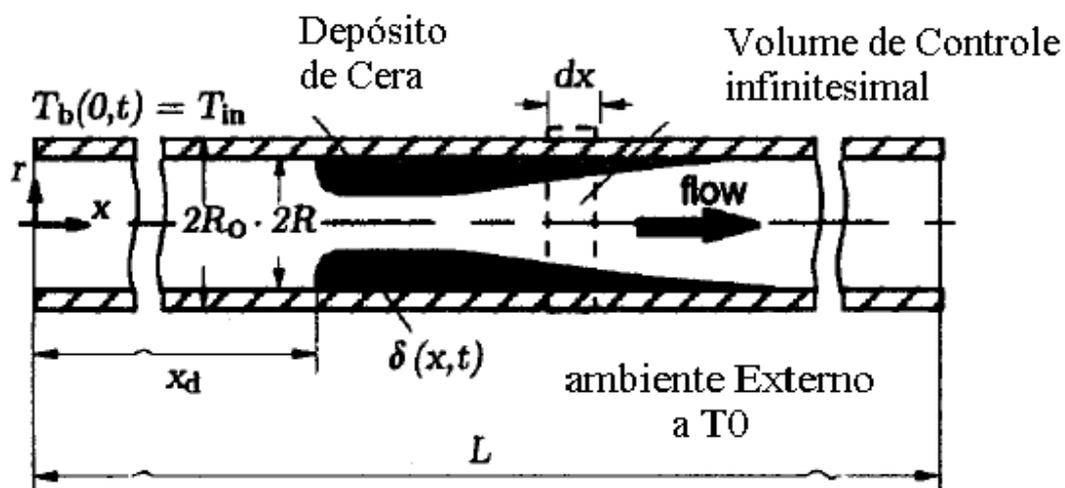


Figura 3.1. Esquema do processo de deposição de parafina no escoamento de óleo parafínico em duto.

Leiroz (2004) realizou uma extensa revisão bibliográfica sobre os mecanismos de deposição de parafina, avaliou experimentalmente a formação de depósito de parafina em fluido estagnado em escoamento laminar em um duto retangular, com modelagem apenas para a deposição em fluido estagnado. Usou como mistura de hidrocarbonetos de teste uma solução de solvente e parafina comercial. Na Figura 3.2 podemos observar os resultados obtidos na determinação da TIAC.

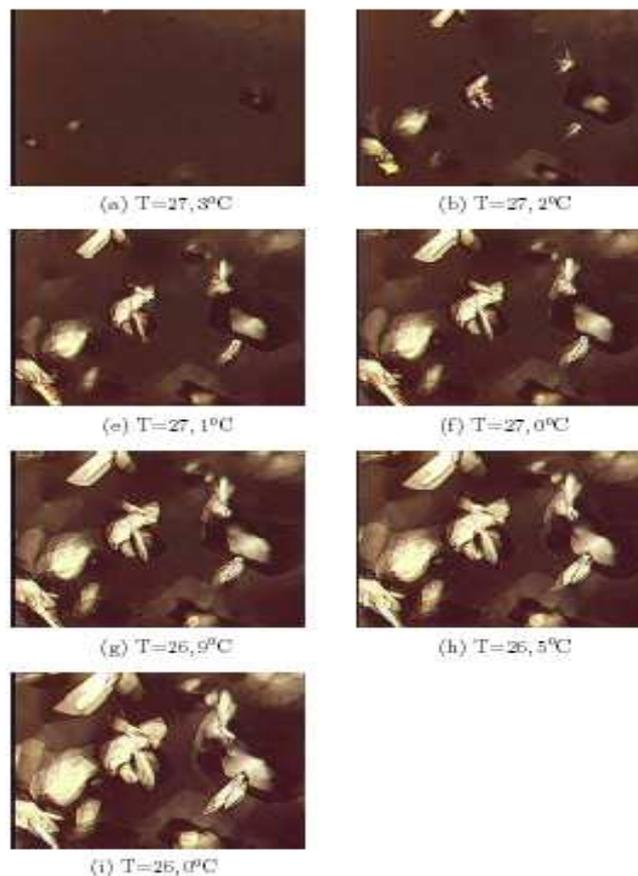


Figura 3.2. Determinação da TIAC utilizando microscopia ótica.

Em todos os trabalhos referentes à obtenção do perfil dinâmico de deposição os erros são consideráveis na obtenção da espessura de depósito e não acompanham no mesmo ritmo o desenvolvimento dos modelos termodinâmicos de deposição (LEIROZ, 2004). Os desvios com dados experimentais levam a crer que talvez o tipo de mudança de comportamento reológico no escoamento ao longo do resfriamento e as simplificações das correlações empíricas na determinação de propriedades relevantes a taxa de difusão da cera no óleo estejam colaborando para esse desajuste, trabalhos mais recentes (CORRERA *et al.*, 2006 ; DING *et al.*, 2006) tentam dirimir essas lacunas no estudo do escoamento de óleos parafínicos, ao mesmo tempo em que métodos numéricos mais precisos são utilizados na tentativa de modelar-se o escoamento de forma mais precisa, levando-se em conta as variações das propriedades físicas ao longo do duto, (VINAY *et al.*, 2006).

O presente trabalho pretende reunir as informações retiradas dos trabalhos anteriores quanto aos mecanismos responsáveis pela deposição de parafinas. Acopladas a uma metodologia numérica mais robusta na solução do balanço de energia no escoamento, e considerando as mudanças das propriedades, como densidade da fase líquida e viscosidade ao longo do processo, acoplado a modelos termodinâmicos consistentes e dados experimentais extraídos da literatura.

Capítulo 4

Metodologia

A predição de condições de menor custo que garantam o escoamento do óleo parafínico em dutos, bem como a previsão de riscos de parada no transporte do óleo, necessitam da correta modelagem do sistema.

Uma abordagem clássica para a modelagem do processo de deposição de parafina em dutos consiste em dividi-lo em três módulos, essa abordagem foi seguida no trabalho.

- Módulo 1: Modelagem do processo de transferência de calor no sistema, onde o perfil de temperatura é obtido, o balanço de energia do escoamento foi feito considerando o óleo com comportamento de um fluido de Power-Law, com resultados analíticos para pequenos e grandes valores de comprimento do duto. Usou-se ainda o pacote de solução de equações diferenciais parciais do MATLAB 7.0 para solução geral da equação, que faz o uso do método das linhas, os resultados foram então comparados com as soluções analíticas disponíveis;
- Módulo 2: Equilíbrio de fases do sistema multicomponente, obtendo-se desta etapa as concentrações de saturação das fases líquida e sólida. Para o cálculo de Flash foram implementados dois modelos que consideram a fase sólida como uma solução e um considerando que a fase sólida é composta por camadas sobrepostas dos componentes puros solidificados (Modelo da Fase Multisólida). Os resultados das simulações dos modelos foram comparados com dados experimentais extraídos da literatura.

- Módulo 3: Cálculo da espessura do depósito de cera em um determinado tempo e em um determinado local da tubulação. Nesta etapa foi considerado que o único mecanismo responsável pelo transporte de massa dos cristais até a parede da tubulação é a difusão molecular. Os perfis de massa depositada foram comparados com dados experimentais extraídos da literatura.

Seguindo a etapa de modelagem e simulação do processo de deposição de parafinas no escoamento de óleo parafínico em duto circular e validação experimental foi concebida a criação do aplicativo computacional, que consistiu basicamente em:

- Identificação das funcionalidades do aplicativo: onde foram definidas as ferramentas do aplicativo para melhor uso no caso em questão, simulação do processo de deposição;
- Gerenciamento do banco de dados do sistema: consiste na elaboração dos fluxos e armazenamento de informações do sistema e endereçamentos;
- Criação da interface gráfica com o usuário, GUI (*Graphical User Interface*): interface gráfica do aplicativo, onde as subrotinas básicas são chamadas através de interface amigável pelo usuário. Etapa que consistiu da ligação entre os objetos gráficos do aplicativo com códigos usados para gerenciamento do banco de dados e das rotinas de simulação do fenômeno.

Capítulo 5

Modelagem Matemática

A metodologia de solução do problema foi dividida em três etapas: modelagens matemáticas para o processo de deposição, equilíbrio sólido-líquido e para o processo de transferência de energia no escoamento em duto circular em regime permanente. Este capítulo tem o objetivo de mostrar a modelagem matemática desses três macro-processos do fenômeno de deposição, apresentando suas respectivas hipóteses. O capítulo ainda mostra em sua primeira parte os métodos de estimativa de propriedades utilizados no trabalho, tanto para os componentes puros, que consistem de n -alcanos quanto para a mistura líquida e a cera. No final do capítulo é mostrada a forma de acoplamento numérico das simulações correspondentes aos três macro-processos modelados e as alternativas encontradas para otimização dessa interligação.

A Figura 5.1 mostra um esquema geral do processo de deposição de cristais de parafina nas paredes internas do duto. As hipóteses assumidas na modelagem do processo são:

- A deposição ocorre se a temperatura da interface líquido-sólido está abaixo da TIAC;
- O gradiente zero de temperatura da direção radial implica que não há fluxo de massa;
- Em cada passo de tempo é assumido que o perfil de velocidade está plenamente desenvolvido em cada intervalo de discretização da direção axial do duto. Ou seja, a interface líquido-sólido se move lentamente no

tempo, tratando-se de um modelo *quasi*-estacionário tanto para o balanço de energia quanto para o balanço de massa;

- Difusão de calor na direção axial é desprezada e perdas viscosas são desprezadas no balanço de energia do escoamento;
- O óleo é considerado como um fluido não – Newtoniano de acordo com a lei de potência.

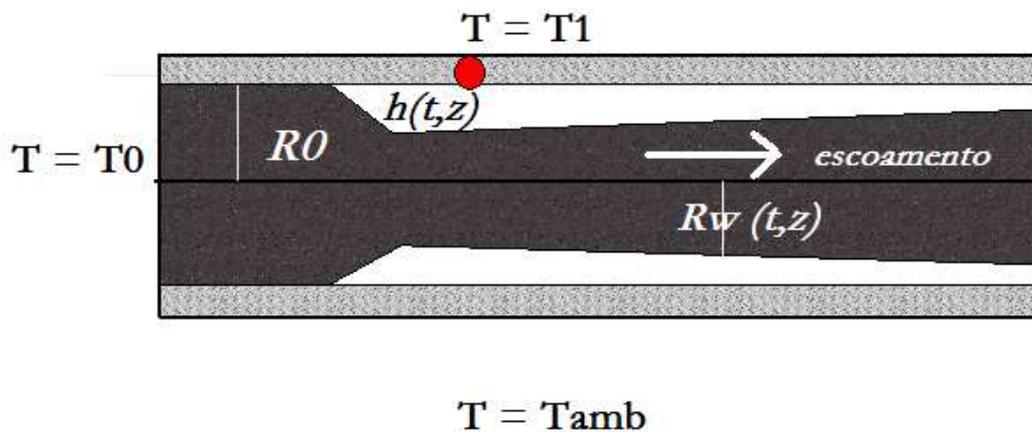


Figura 5.1: Diagrama esquemático do processo de deposição de parafinas no escoamento.

5.1. Estimativa de Propriedades

Na modelagem do processo de deposição de parafinas em escoamento em dutos, uma etapa bastante importante diz respeito à determinação das propriedades dos componentes que formam a mistura de hidrocarbonetos. As propriedades necessárias à simulação do escoamento do óleo parafínico podem ser vistas na Tabela 5.1.

Tabela 5.1: Propriedades Físicas Avaliadas no Trabalho.

Propriedade	Componente Puro	Mistura	
		Líquido	Sólido
T_i^f	AVALIADA
M_i	AVALIADA
Δh_i^f	AVALIADA
$\Delta C p_i$	AVALIADA
$T_{b,i}$	AVALIADA
$P_{c,i}$	AVALIADA
$T_{c,i}$	AVALIADA
ω_i	AVALIADA
ρ	AVALIADA	AVALIADA
D_m	AVALIADA
η	AVALIADA	AVALIADA
k	AVALIADA	AVALIADA	AVALIADA

Nas simulações geralmente são utilizadas correlações para as propriedades físicas com parâmetros experimentais que dependem fortemente do óleo a ser analisado. Para diminuir essas dependências com dados experimentais correlações generalizadas foram selecionadas para que essas propriedades possam ser avaliadas mesmo na falta de dados de laboratório. Com objetivo final de se entrar apenas com a composição de n -alcanos e a fração molar desses componentes na mistura para que essa mistura de hidrocarbonetos seja caracterizada. Vale ressaltar que as propriedades referentes à cera só foram possíveis de serem avaliadas mediante aproximações ou com relações que dependem de dados experimentais.

a) Propriedades Termodinâmicas:

Na Tabela 5.2 estão presentes as correlações para determinação das propriedades termodinâmicas relevantes à modelagem termodinâmica realizada neste trabalho.

Tabela 5.2: Propriedades Termodinâmicas dos *n*-alcanos Puros.

Propriedade	Correlação	Referência
Temperatura de fusão, (K)	$T_i^f = 374,5 + 0,0261M_i - \frac{20172}{M_i}$	WON (1986)
Entalpia de Fusão, (cal/gmol)	$\Delta h_i^f = 0,1426M_i T_i^f$	WON (1986)
Capacidade Calorífica de fusão, (cal/gmol.K)	$\Delta Cp_i = 0,3033M_i - 4,635 \times 10^{-4} M_i T$	PEDERSEN, <i>et al.</i> (1991)
Pressão Crítica, (bar)	$P_{c,i} = 0,679091 + 22,1796e^{-0,00284174M_i}$	PAN, <i>et al.</i> (1997)
Temperatura de Ebulição, (K)	$\ln(1070 - T_{b,i}) = 6,9829 - 0,02013M_i^{\frac{2}{3}}$	RIAZI e AL-SAHHAF (1995)
Temperatura crítica, (K)	$\ln\left(1,15 - \frac{T_{b,i}}{T_{c,i}}\right) = -0,41966 - 0,02436M_i^{0,580}$	RIAZI e AL-SAHHAF (1995)
Fator Acêntrico	$\ln(0,3 - \omega_i) = -3,06826 + 1,04987M_i^{0,20}$	RIAZI e AL-SAHHAF (1995)

b) Densidade da mistura Líquida

Em geral admite-se uma relação linear da densidade da mistura líquida com a temperatura, dessa forma:

$$\rho_m = a_m (T - T_r) + \rho_{ma} \quad (5.1)$$

Na Equação 5.1 ρ_m é a densidade da mistura líquida, T_r é a temperatura de referência e a_m e ρ_{ma} são parâmetros que dependem do óleo.

Caso não haja a possibilidade de se obter os parâmetros da Equação 5.1 a densidade da mistura líquida pode ser obtida com o uso de uma Equação de Estado, neste trabalho se fez uso da Equação de Peng-Robinson:

A equação de Peng-Robinson em termos do fator de compressibilidade é dada por:

$$Z^3 - (1 - B)Z^2 + (A - 2B - 3B^2)Z - (AB - B^2 - B^3) = 0 \quad (5.2)$$

Onde

$$A = \frac{a_T P}{R^2 T^2} \quad (5.3)$$

$$B = \frac{bP}{RT} \quad (5.4)$$

Foi utilizada ainda a seguinte regra de mistura para estimativa dos parâmetros da Equação de Estado:

$$b = \sum_j x_j b_j \quad (5.5)$$

$$a_T = \sum_i \sum_j x_i x_j (a_{Ti} a_{Tj})^{\frac{1}{2}} (1 - \delta_{ij}) \quad (5.6)$$

$$a_{Tj} = a_{cj} \alpha_j \quad (5.7)$$

Em que os parâmetros dos componentes da mistura são:

$$b_j = 0,07780 \frac{RT_{cj}}{P_{cj}} \quad (5.8)$$

$$a_j = 0,45724 \frac{R^2 T_{cj}^2}{P_{cj}} \quad (5.9)$$

$$\alpha_j^{\frac{1}{2}} = 1 + \left(0,37464 + 1,5422\omega_j - 0,2699\omega_j^2\right) \left(1 - T_{rj}^{\frac{1}{2}}\right) \quad (5.10)$$

O fator de compressibilidade é definido por:

$$Z = \frac{PV}{RT} \quad (5.11)$$

A densidade pode ser obtida pela Equação 5.12, onde o fator de compressibilidade é obtido resolvendo-se a Equação 5.2:

$$\rho_m = \frac{M_m}{V} = \frac{P \sum_j M_j x_j}{ZRT} \quad (5.12)$$

Na Equação 5.12 P é a pressão, T é a temperatura, R é a constante dos gases ideais, x é fração molar do componente e M é o peso molecular.

c) Densidade da Cera

A estimativa da densidade da cera pode ser feita com base em dados experimentais, seguindo também um modelo linear, assim como a densidade da mistura (item a).

$$\rho_w = a_w(T - T_r) + \rho_{wa} \quad (5.13)$$

Na Equação 5.13 ρ_w é a densidade da mistura líquida e a_w e ρ_{wa} são parâmetros que dependem da composição da cera.

d) Viscosidade da Mistura líquida

Para estimativa da viscosidade a correlação de Guzman-Andrade pode ser utilizada, contanto que seus parâmetros experimentais A_η e B_η estejam disponíveis, dessa forma:

$$\eta = A_\eta \exp\left(\frac{B_\eta}{T}\right) \quad (5.14)$$

A alternativa adotada para se determinar a viscosidade η da mistura sem a necessidade de dados experimentais foi determinar a viscosidade dos componentes puros através da correlação de Sastri-Rao (POLING *et al.*, 2000), sendo a mesma:

$$\eta_i = \eta_{B,i} P_{VP,i}^{-N_\eta} \quad (5.15)$$

Em que $P_{VP,i}$ é a pressão de vapor em *atm* dada por

$$\ln P_{VP,i} = (4,5398 + 1,0309 \ln T_{b,i}) \times \left(1 - \frac{\left(3 - \frac{2T}{T_{b,i}}\right)^{0,19}}{\frac{T}{T_{b,i}}} - 0,38 \left(3 - \frac{2T}{T_{b,i}}\right)^{0,19} \ln\left(\frac{T}{T_b}\right) \right) \quad (5.16)$$

Na Equação 5.16 T_b é Temperatura do ponto de bolha do componente i . Os parâmetros η_B e N_η são dados pelas Equações 5.17 e 5.18, necessitando para seu cálculo os dados referentes à contribuição de grupos presentes na Tabela 5.3.

$$\eta_{B,i} = \sum \Delta \eta_{B,i} \quad (5.17)$$

$$N_{\eta} = 0,2 + \sum \Delta N_{\eta} + \sum \Delta N_{\eta,cor} \quad (5.18)$$

Tabela 5.3: Valores das contribuições de Grupos usadas no método de Sastri-Rao.

Grupo	$\sum \Delta \eta_B$	$\sum \Delta N_{\eta}$
-CH ₃	0,105	0,000
-CH ₂ -	0,000	0,000

Para *n*-alcanos $\Delta N_{\eta,cor} = 0,050$

Determinadas as viscosidades dos componentes puros presentes na mistura, utiliza-se a regra de mistura de Grunberg-Nissan (POLING *et al.*, 2000) para se avaliar a viscosidade média do óleo.

$$\ln \eta_m = \sum_i x_i \ln \eta_i + \frac{1}{2} \sum_i \sum_j x_i x_j G_{Nij} \quad (5.19)$$

Onde G_N e W_{GN} são parâmetros expressos pelas Equações 5.20 e 5.21.

$$G_{Nij}(298K) = \sum_i \Delta_{GN,i} - \sum_j \Delta_{GN,j} + W_{GN} \quad (5.20)$$

$$W_{GN} = \frac{0,3161(N_i - N_j)^2}{N_i + N_j} - 0,1188(N_i - N_j) \quad (5.21)$$

Os parâmetros correspondentes aos grupos de contribuição podem ser vistos na Tabela 5.4

Tabela 5.4: Valores das contribuições de grupos usados no método de Grunberg-Nissan, $G_{Nij}(298 K)$.

Grupo	$\Delta_{GN,i}$
-CH ₃	-0,100
-CH ₂ -	0,096

O Grupo de contribuição G_{ij} pode ser corrigido para uma temperatura qualquer através da Equação 5.22.

$$G_{N,ij}(T) = 1 - \left[1 - G_{N,ij}(298K) \right] \frac{573 - T}{275} \quad (5.22)$$

e) Condutividade Térmica do Líquido

De forma geral a condutividade térmica é um parâmetro experimental. Para a estimativa da condutividade térmica da mistura líquida a correlação de Vredeveld (POLING *et al.*, 2000) foi utilizada:

$$k_m = \left(\sum x_i k_i^{-2} \right)^{-\frac{1}{2}} \quad (5.23)$$

Onde as condutividades térmicas dos componentes puros i foram estimadas a partir da correlação de Sastri (POLING *et al.*, 2000), os parâmetros k_i e $m1$ são dados pelas Equações 5.24 e 5.25.

$$k_{i,L} = k_b a^{m1} \quad (5.24)$$

$$m1 = 1 - \left(\frac{1 - T_r}{1 - T_{br}} \right)^n \quad (5.25)$$

Na Equação 5.24 k_b é a condutividade térmica no ponto de bolha que pode ser estimada a partir da contribuição de grupos dadas pela Tabela 5.5.

Tabela 5.5: Valores dos Grupos de contribuição usados no método de Sastri .

Grupo de contribuição	Δk_b
-CH ₃	0,0545
-CH ₂ -	-0,0008

f) Condutividade Térmica da Cera

A condutividade térmica da Cera pode ser determinada experimentalmente ou segundo Svendsen (1993) ela pode ser considerada igual à condutividade térmica da mistura líquida parafínica.

g) Difusividade da Cera na Mistura Líquida

A estimativa da difusividade da cera na mistura líquida foi feita utilizando a correlação de Hayduk-Minhas (POLING *et al.*, 2000), que considera solução infinitamente diluída e a mesma foi obtida através de regressão. Para misturas parafínicas a difusividade pode ser dada por:

$$D_{AB} = 13,3 \times 10^{-8} \frac{T^{1,47} \eta_B^\varepsilon}{V_A^{0,71}} \quad (5.26)$$

Onde

$$\varepsilon = \frac{10,2}{V_A} - 0,791 \quad (5.27)$$

h) Capacidade Calorífica da Mistura Líquida

Para a estimativa da capacidade calorífica da mistura líquida utilizou-se a regra clássica de mistura:

$$C_{p_{l,m}} = \sum_i x_i C_{p_i} \quad (5.28)$$

As capacidades caloríficas dos componentes puros foram estimadas a partir da correlação de Růzicka – Domalski (POLING *et al.*, 2000) que é construída a partir de contribuição de grupos:

$$C_{p,L,i} = R \left[A_{CP} + B_{CP} \frac{T}{100} + D_{CP} \left(\frac{T}{100} \right)^2 \right] \quad (5.29)$$

Os parâmetros A_{CP} , B_{CP} e D_{CP} são dados pelas Equações 5.30, 5.31 e 5.32 respectivamente.

$$A_{CP} = \sum n_i a_{CP,i} \quad (5.30)$$

$$B_{CP} = \sum n_i b_{CP,i} \quad (5.31)$$

$$D_{CP} = \sum n_i d_{CP,i} \quad (5.32)$$

Os valores dos parâmetros a_{CP} , b_{CP} e d_{CP} são mostrados na Tabela 5.6.

Tabela 5.6. Valores dos Grupos de contribuição usados no método de Růzicka – Domalski.

Grupo de contribuição	a_{CP}	b_{CP}	d_{CP}
CH ₃ (3H,C)	3,8452	-0,33997	0,19489
CH ₂ (2H,2C)	2,7972	-0,054967	0,10679

5.2. Balanço de Energia no Escoamento

Nesta seção é mostrado o balanço realizado em um volume de controle de casca cilíndrica, mais indicado à geometria do problema, utilizou-se também a notação de fluxo combinado para realização dos balanços de momento e energia.

Obtenção do perfil de velocidade:

A Figura 5.2 mostra o volume de controle no qual é realizado o balanço de momento para obtenção do perfil de velocidade no escoamento em regime laminar de um fluido de Power-Law.

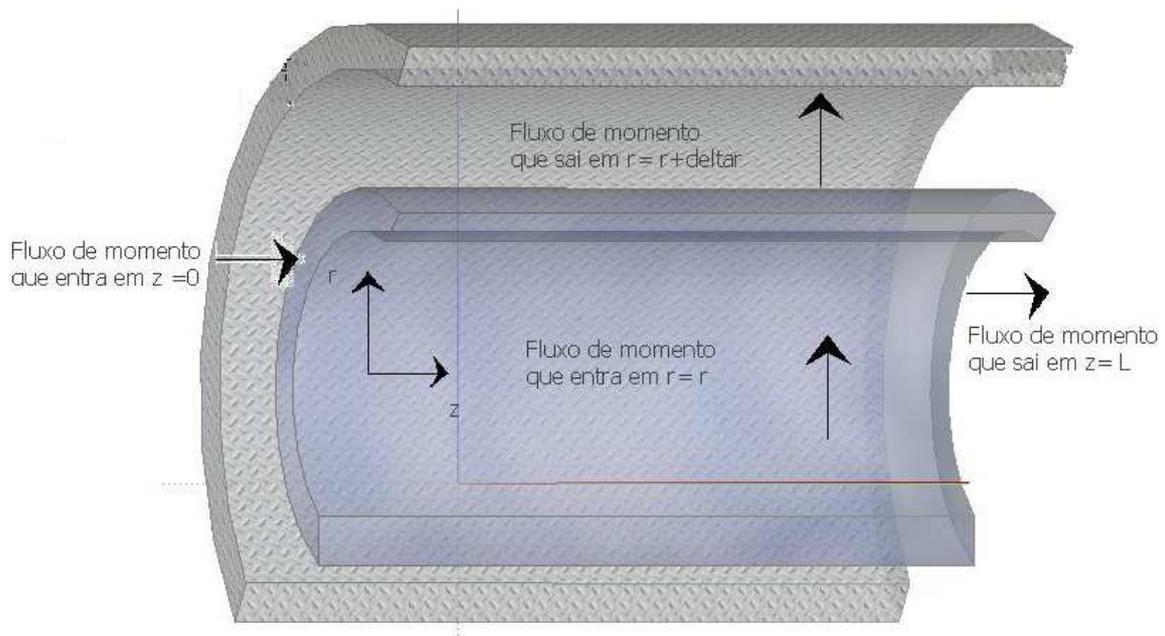


Figura 5.2. Volume de Controle Infinitesimal Usado no Balanço de Momento.

Considerações:

- 1- Escoamento laminar;
- 2- Sem deslizamento nas paredes;
- 3- Regime permanente na célula de escoamento;
- 4- Fluido se comporta de acordo com a lei de potência;
- 5- Desprezado o efeito do campo gravitacional.

As taxas de entrada e saída de momento podem ser relacionadas por:

- Taxa de momento que entra na posição $z = 0$ $2\pi r \Delta r \phi_{zz} |_{z=0}$
- Taxa de momento que sai na posição $z = L$ $2\pi r \Delta r \phi_{zz} |_{z=L}$
- Taxa de momento que entra na posição $r = r$ $2\pi r L \phi_{rz} |_{r=r}$
- Taxa de momento que sai na posição $r = r + \Delta r$ $2\pi r L \phi_{rz} |_{r=r+\Delta r}$

Sendo assim realizando o balanço teremos que:

$$2\pi r \Delta r \phi_{zz} |_{z=0} - 2\pi r \Delta r \phi_{zz} |_{z=L} + 2\pi r L \phi_{rz} |_{r=r} - 2\pi r L \phi_{rz} |_{r=r+\Delta r} = 0 \quad (5.33)$$

Agrupando os termos, obtemos:

$$2\pi r L \phi_{rz} |_{r=r+\Delta r} - 2\pi r L \phi_{rz} |_{r=r} = 2\pi r \Delta r \phi_{zz} |_{z=0} - 2\pi r \Delta r \phi_{zz} |_{z=L} \quad (\div 2\pi L \Delta r) \quad (5.34)$$

$$\frac{r \phi_{rz} |_{r=r+\Delta r} - r \phi_{rz} |_{r=r}}{\Delta r} = \frac{r \phi_{zz} |_{z=0} - r \phi_{zz} |_{z=L}}{L} \quad \lim \Delta r \rightarrow 0 \quad (5.35)$$

$$\frac{d(r \phi_{rz})}{dr} = \frac{r \phi_{zz} |_{z=0} - r \phi_{zz} |_{z=L}}{L} \quad (5.36)$$

Os termos dos fluxos combinados de momento são dados por

$$\phi_{zz} = \delta_{zz} p + \tau_{zz} + \rho v_z v_z \quad (5.37)$$

$$\phi_{rz} = \delta_{rz} p + \tau_{rz} + \rho v_r v_z \quad (5.38)$$

Na Equação do fluxo de momento na ϕ_{zz} o delta de Kronecker tem valor igual a 1, direção do escoamento. Os termos referentes à tensão de cisalhamento têm valores iguais

nas posições $z = 0$ e $z = L$, sendo assim esses termos se anulam no balanço geral. O mesmo acontece com o termo convectivo na direção z . Foi assumido que a velocidade na direção z depende apenas de r , $v_z(r)$ sendo assim a velocidade no fluxo de momento na direção r deve ser nula, $v_r = 0$ e o delta de Kronecker nessa direção também é nulo por definição, $\delta_{rz} = 0$. Com essas considerações o balanço de momento tem a forma:

$$\frac{d(r\tau_{rz})}{dr} = \frac{r(p_0 - p_L)}{L} \quad (5.39)$$

Utilizando agora a lei de Newton da viscosidade generalizada de acordo com a lei de potência, teremos:

$$\tau = -\eta \left(\dot{\gamma} \right) \dot{\gamma} \quad (5.40)$$

Para um fluido de Power-Law temos:

$$\eta \left(\dot{\gamma} \right) = m \dot{\gamma}^{n-1} \quad (5.41)$$

Substituindo teremos na Equação 5.40

$$\tau = -m \dot{\gamma}^n \quad (5.42)$$

No caso a taxa de deformação $\dot{\gamma}$ é dada por

$$\dot{\gamma} = \frac{dv_z(r)}{dr} \quad (5.43)$$

Aplicando o resultado da taxa de deformação para um fluido de potência na equação diferencial da tensão de cisalhamento, obtemos:

$$\tau_{rz} = \frac{r(p_0 - p_L)}{2L} \quad (5.44)$$

$$-m \left(\frac{dv_z(r)}{dr} \right)^n = \frac{r(p_0 - p_L)}{2L} \quad (5.45)$$

Integrando, obtemos:

$$v_z(r) = \left(\frac{(p_0 - p_L)R_w}{2mL} \right)^{\frac{1}{n}} \frac{R_w}{\left(\frac{1}{n} \right) + 1} \left[1 - \left(\frac{r}{R_w} \right)^{\frac{1}{n} + 1} \right] \quad (5.46)$$

A Equação 5.46 é mais comumente encontrada em termos de velocidade máxima de escoamento, $v_z(r=0) = v_{\max}$:

$$v_{\max} = \left(\frac{(p_0 - p_L)R_w}{2mL} \right)^{\frac{1}{n}} \frac{R_w}{\left(\frac{1}{n} \right) + 1} \quad (5.47)$$

Sendo assim obtemos a forma mais usual do perfil de velocidade para um fluido de Power-Law:

$$v_z(r) = v_{\max} \left[1 - \left(\frac{r}{R_w} \right)^{\frac{1}{n} + 1} \right] \quad (5.48)$$

Obtenção do Perfil de Temperatura

O balanço de energia do escoamento utilizou o volume de controle mostrado na Figura 5.3, com a indicação dos fluxos de energia.

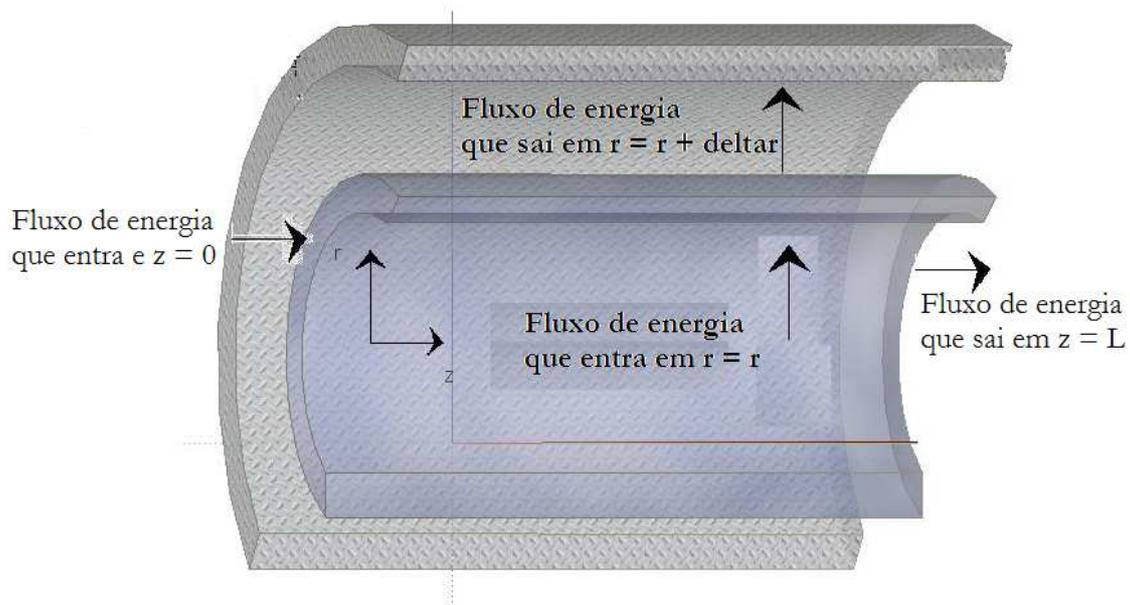


Figura 5.3. Volume de controle infinitesimal usado no balanço de energia.

Considerações:

- Escoamento laminar;
- Sem deslizamento nas paredes;
- Regime permanente na célula de escoamento;
- Fluido se comporta de acordo com a lei de potência;
- Desprezado o efeito do campo gravitacional;
- Temperatura de entrada na tubulação uniforme;
- Condução de calor na direção axial e perdas viscosas desprezadas;

As taxas de entrada e saída de energia podem ser relacionadas por:

- Taxa de energia que entra na posição r $e_r |_r 2\pi r \Delta z = (2\pi r \Delta z e_r)_r$
- Taxa de energia que sai na posição $r + \Delta r$ $e_r |_{r+\Delta r} 2\pi r \Delta z = (2\pi r \Delta z e_r)_{r+\Delta r}$

- Taxa de energia que entra na posição z $e_z |_z 2\pi r \Delta r = (2\pi r \Delta r e_z)_z$
- Taxa de energia que sai na posição $z + \Delta z$ $e_z |_{z+\Delta z} 2\pi r \Delta r = (2\pi r \Delta r e_z)_{z+\Delta z}$

Realizando o balanço de energia teremos:

$$(2\pi r \Delta z e_r)_r - (2\pi r \Delta z e_r)_{r+\Delta r} + (2\pi r \Delta r e_z)_z - (2\pi r \Delta r e_z)_{z+\Delta z} = 0 \quad (5.49)$$

Dividindo por $2\pi \Delta r \Delta z$

$$\frac{(re_r)_r - (re_r)_{r+\Delta r}}{\Delta r} + \frac{(re_z)_z - (re_z)_{z+\Delta z}}{\Delta z} = 0 \quad \lim \Delta r \rightarrow 0; \Delta z \rightarrow 0 \quad (5.50)$$

Aplicando o limite, tem-se:

$$\frac{\partial(re_r)}{\partial r} + \frac{\partial(re_z)}{\partial z} = 0 \quad (5.51)$$

Como no segundo termo da equação a variável r não depende de z , obtém-se:

$$\frac{\partial(re_r)}{r \partial r} + \frac{\partial e_z}{\partial z} = 0 \quad (5.52)$$

Os fluxos de energias na direção r e z são dados pelas Equações 5.53 e 5.54:

$$e_r = \tau_{rz} v_z + q_r = - \left(\eta \frac{\partial v_z}{\partial r} \right) v_z - k \frac{\partial T}{\partial r} \quad (5.53)$$

$$e_z = \left(\frac{1}{2} \rho v_z^2 \right) v_z + \rho \hat{H} v_z + \tau_{zz} v_z + q_z \quad (5.54)$$

Expandindo os termos relativos a entalpia, perda viscosa e condução de calor obtemos:

$$e_z = \left(\frac{1}{2} \rho v_z^2 \right) v_z + (p - p_0) v_z + \rho H_0 v_z + \rho \hat{C}_p (T - T_0) v_z - \left(2\eta \frac{\partial v_z}{\partial z} \right) v_z - k \frac{\partial T}{\partial z} \quad (5.55)$$

Desprezando os termos relacionados com a perda viscosa, considerando que a velocidade depende apenas de r , desprezando a condução de calor no eixo axial e substituindo a 5.55 na Equação 5.52, obtém-se:

$$\rho \hat{C}_p v_z \frac{\partial T}{\partial z} = k \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial T}{\partial r} \right) \right] \quad (5.56)$$

Aplicando agora o resultado obtido para o perfil de velocidade, temos:

$$\rho \hat{C}_p v_{\max} \left[1 - \left(\frac{r}{R_w} \right)^{\frac{1}{n}+1} \right] \frac{\partial T}{\partial z} = k \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial T}{\partial r} \right) \right] \quad (5.57)$$

Nesta etapa da modelagem optou-se por adimensionalizar a equação 5.57 para facilitar a obtenção da solução analítica para grandes valores de comprimento do duto. Tomando as seguintes variáveis adimensionais:

$$\Theta = k \frac{T - T_1}{q_0 R_w} \quad (5.58)$$

$$\xi = \frac{r}{R_w} \quad (5.59)$$

$$\zeta = k \frac{z}{\rho \hat{C}_p v_{\max} R_w^2} \quad (5.60)$$

Com as seguintes derivadas:

$$d\Theta = k \frac{dT}{q_0 R} \quad (5.61)$$

$$d\xi = \frac{dr}{R_w} \quad (5.62)$$

$$d\zeta = k \frac{dz}{\rho \hat{C}_p v_{\max} R_w^2} \quad (5.63)$$

Substituindo na Equação 5.57 obtém-se:

$$\left[1 - \xi^{\frac{1}{n+1}} \right] \frac{\partial \Theta}{\partial \zeta} = \left[\frac{1}{\xi} \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\xi \frac{\partial \Theta}{\partial \xi} \right) \right] \quad (5.64)$$

Com as seguintes condições de contorno:

$$\xi = 0 \quad \Theta = \text{finito} \quad (5.65)$$

$$\xi = 1 \quad \frac{\partial \Theta}{\partial \xi} = 1 \quad (5.66)$$

$$\zeta = 0 \quad \Theta = 0 \quad (5.67)$$

É possível obter a solução analítica da Equação 5.64 para altos valores de ζ , para um fluido newtoniano valores maiores que 0,1 são suficientes para obter-se erros menores que 2% para as temperaturas (BIRD *et al.*, 2002), para regiões da entrada a Equação 5.64 também tem solução analítica, (SVENDSEN, 1993).

a) Solução da Equação 5.64 para grandes valores de ζ :

Admitindo solução da Equação 5.64 da forma

$$\Theta(\xi, \zeta) = C_0 \zeta + \Psi(\xi) \quad (5.68)$$

Substituindo na Equação 5.64 obtém-se:

$$C_0 \xi \left(1 - \xi^{\frac{1}{n}+1} \right) = \frac{d}{d\xi} \left(\xi \frac{d\Psi}{d\xi} \right) \quad (5.69)$$

Integrando

$$\frac{C_0 \xi^2}{2} - \frac{C_0 \xi^{\frac{1}{n}+3}}{\frac{1}{n}+3} + C_1 = \xi \frac{d\Psi}{d\xi} \quad (5.70)$$

Integrando novamente:

$$\frac{C_0 \xi^2}{4} - \left(\frac{1}{n} + 3 \right)^{-1} \frac{C_0 \xi^{\frac{1}{n}+3}}{\left(\frac{1}{n} + 3 \right)} + C_1 \ln \xi + C_2 = \Psi \quad (5.71)$$

Rearranjando a função $\Psi(\xi)$

$$\Psi(\xi) = \frac{C_0 \xi^2}{4} - \left(\frac{1}{n} + 3 \right)^{-2} C_0 \xi^{\frac{1}{n}+3} + C_1 \ln \xi + C_2 \quad (5.72)$$

Assim, voltando à Equação 5.68, tem-se:

$$\Theta(\xi, \zeta) = C_0 \zeta + \frac{C_0 \xi^2}{4} - \left(\frac{1}{n} + 3 \right)^{-2} C_0 \xi^{\frac{1}{n}+3} + C_1 \ln \xi + C_2 \quad (5.73)$$

Como a solução é válida para regiões distantes da entrada da tubulação, a condição de contorno em $\zeta = 0$ não é mais válida, substitui-se esta por uma condição integral da forma:

$$\zeta = \int_0^1 \Theta(\xi, \zeta) \left(1 - \xi^{\frac{1}{n}+1} \right) \xi d\xi \quad (5.74)$$

As constantes C_0 , C_1 e C_2 são obtidas pela aplicação das condições de contorno dadas pelas Equações 5.65, 5.66 e 5.67. Sendo seus valores iguais a:

$$C_1 = 0 \quad (5.75)$$

$$C_0 = \frac{6n+2}{n+1} \quad (5.76)$$

$$C_2 = - \left(\frac{6n+2}{n+1} \right)^2 \left[\frac{1}{16} + \frac{n^3}{(3n+1)^2(5n+1)} - \frac{n}{4(5n+1)} + \frac{n^3}{(3n+1)^2(6n+2)} \right] \quad (5.77)$$

As constantes C_0 , C_1 e C_2 encontradas obtidas no trabalho podem ser validadas fazendo-se $n=1$ (fluido Newtoniano), cujos valores foram determinados por Bird *et al.* (2002), sendo os mesmos: $C_0=4$, $C_1=0$ e $C_2=-7/24$.

b) Solução para pequenos valores de z :

No trabalho de Svendsen (1993) foi realizado um estudo sobre a deposição de parafinas em dutos com comprimentos pequenos, em torno de 1 metro, sendo necessária para sua modelagem a simulação do escoamento de óleo obedecendo a lei de potência em

regime laminar, neste trabalho o perfil de Temperatura pode ser expresso pela Equação 5.78.

$$T(r, z) = T_0 + \frac{T_1 - T_0}{\Gamma(4/3)} \int_{\varphi}^{\infty} \exp(-\varphi^3) d\varphi \quad (5.78)$$

Onde:

$$\varphi = \frac{R_0 - r}{\sqrt[3]{9\beta z}} \quad (5.79)$$

$$\beta = \frac{\alpha R_0}{2v_{\max}} \quad (5.80)$$

A função Gamma tem seus valores tabelados, no ponto 4/3 ela é dada por:

$$\Gamma(4/3) = 0.893 \quad (5.81)$$

Derivando-se a Equação 5.78 é possível ainda se obter o gradiente radial de temperatura no duto.

$$\frac{\partial T}{\partial r} = \frac{T_1 - T_0}{\Gamma(4/3)} \frac{1}{\sqrt[3]{9\beta z}} \exp(-\varphi^3) \quad z \neq 0 \quad (5.82)$$

As equações 5.73 e 5.82 fornecem as soluções analíticas para o perfil de velocidade no escoamento de um fluido de potencia em regime laminar em um duto circular para valores grandes e pequenos de z . Contudo foi realizada ainda a solução numérica da Equação 5.57 utilizando para o pacote de solução de equações diferenciais parciais do MATLAB (*pdepe*) que usa o método das linhas, os resultados foram comparados para validação da metodologia numérica de solução e podem ser vistos no Capítulo 6.

5.3. Equilíbrio Sólido-Líquido

A determinação da solubilidade de um sólido em um fluido necessita da avaliação da diferença dos potenciais químicos de dado componente i em cada fase, no caso do fluido ser um líquido, tem-se:

$$\Delta\mu_i = \mu_i^L(P,T) - \mu_i^S(P,T) \quad (5.83)$$

Um ciclo termodinâmico é então feito para avaliar as trocas de energia do componente no estado líquido para o estado sólido.

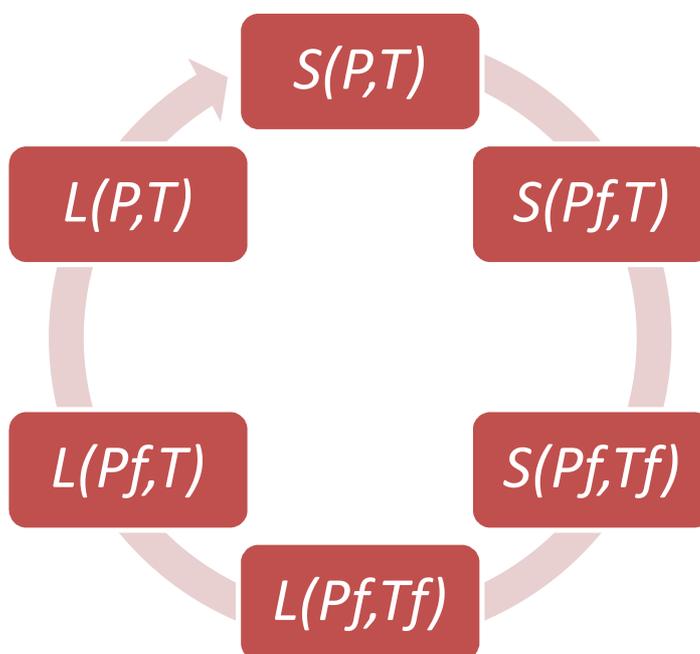


Figura 5.4: Diagrama esquemático do ciclo termodinâmico de um componente passando da fase sólida para a líquida.

As Equações 5.84, 5.85, 5.86 e 5.87 mostram a variação de entalpia relacionada com cada etapa do ciclo:

$$\Delta H_i^{2 \rightarrow 1} = \int_P^{P_f} \left[V_i^S - T \left(\frac{\partial V_i^S}{\partial T} \right) \right] dP \quad (5.84)$$

$$\Delta \underline{H}_i^{3 \rightarrow 2} = \int_T^{T_i^f} C p_i^S dT \quad (5.85)$$

$$\Delta \underline{H}_i^{5 \rightarrow 4} = \int_{T_i^f}^T C p_i^L dT \quad (5.86)$$

$$\Delta \underline{H}_i^{6 \rightarrow 5} = \int_{P_i^f}^P \left[\underline{V}_i^L - T \left(\frac{\partial \underline{V}_i^L}{\partial T} \right) \right] dP \quad (5.87)$$

Realizando a soma dos termos obtemos:

$$\Delta \underline{H}_i = \Delta \underline{H}_i^{2 \rightarrow 1} + \Delta \underline{H}_i^{3 \rightarrow 2} + \Delta \underline{H}_i^{4 \rightarrow 3} + \Delta \underline{H}_i^{5 \rightarrow 4} + \Delta \underline{H}_i^{6 \rightarrow 5} \quad (5.88)$$

Dado um componente i podemos também avaliar a variação de capacidade calorífica e volume molar através das Equações 5.89 e 5.90, que são termos integrantes da equação 5.88, sendo assim:

$$\Delta C p_i = C p_i^L - C p_i^S \quad (5.89)$$

$$\underline{V}_i = \underline{V}_i^L - \underline{V}_i^S \quad (5.90)$$

Substituindo-se na Equação 5.88, obtemos a Equação 5.91 que é a variação de entalpia no ciclo em termos de variáveis mais fáceis de se estimar.

$$\Delta \underline{H}_i = \Delta \underline{H}_i^f - \int_T^{T_i^f} \Delta C p_i dT + \int_P^{P_i^f} \left[-\Delta \underline{V}_i + T \left(\frac{\partial \Delta \underline{V}_i}{\partial T} \right) \right] dP \quad (5.91)$$

Avaliando-se agora a variação de entropia na transição, obtém-se:

$$\Delta \underline{S}_i = \Delta \underline{S}_i^f + \Delta C p_i \ln \frac{T}{T_i^f} + \int_P^{P_i^f} \left(\frac{\partial \Delta V_i}{\partial T} \right)_P dP \quad (5.92)$$

No equilíbrio

$$\Delta \underline{G}^f (T = T^f) = 0 \quad (5.93)$$

E pela definição

$$\underline{G} = \underline{H} - T \underline{S} \quad (5.94)$$

Mas

$$\Delta \underline{S}_i^f = \frac{H_i^f}{T_i^f} \quad (5.95)$$

Substituindo-se na Equação 5.92 obtemos:

$$\Delta \underline{S}_i = \frac{H_i^f}{T_i^f} + \Delta C p_i \ln \frac{T}{T_i^f} + \int_P^{P_i^f} \left(\frac{\partial \Delta V_i}{\partial T} \right)_P dP \quad (5.96)$$

Pela Definição de potencial químico, através da energia livre de Gibbs parcial molar e agrupando as Equações 5.91, 5.94 e 5.96 obtemos a variação de potencial químico no ciclo termodinâmico, sendo assim, obtemos:

$$\mu_i^L(P, T) - \mu_i^S(P, T) = \Delta \underline{H}_i^f \left(1 - \frac{T}{T_i^f} \right) + \Delta C p_i \left[(T - T_i^f) - T \ln \frac{T}{T_i^f} \right] - \int_P^{P_i^f} \Delta \underline{V}_i dP \quad (5.97)$$

Dividindo por RT , obtemos:

$$\frac{\mu_i^L(P,T) - \mu_i^S(P,T)}{RT} = \frac{\Delta H_i^f}{RT} \left(1 - \frac{T}{T_i^f}\right) + \frac{\Delta C p_i}{R} \left[\frac{T_i^f}{T} - 1 + \ln \frac{T}{T_i^f}\right] - \frac{1}{RT} \int_P^{P_i^f} \Delta V_i dP \quad (5.98)$$

Avaliando-se a variação do potencial no equilíbrio

$$\mu_i^L(P,T,x) = \mu_i^S(P,T,s) \quad (5.99)$$

Aplicando-se o critério de equilíbrio em termos de fugacidade

$$(d\mu_i = RT d \ln f)_{iT} \quad (5.100)$$

Integrando-se a Equação de um estado de referência a um estado qualquer obtemos as Equações 5.101 para a fase líquida e 5.102 para a fase sólida

$$\mu_i^L(P,T,x) = \mu_i^L(P,T) + RT \ln \frac{f_i^L(P,T,x)}{f_i^L(P,T)} \quad (5.101)$$

$$\mu_i^S(P,T,s) = \mu_i^S(P,T) + RT \ln \frac{f_i^S(P,T,s)}{f_i^S(P,T)} \quad (5.102)$$

Em termos de igualdade de fugacidade no equilíbrio temos:

$$f_i^S(P,T) = f_i^L(P,T) \exp \left[\frac{-\mu_i^L(P,T) - \mu_i^S(P,T)}{RT} \right] \quad (5.103)$$

Substituindo-se a Equação 5.98 na Equação 5.103 obtemos:

$$f_i^S(P,T) = f_i^L(P,T) \exp \left[-\frac{\Delta H_i^f}{RT} \left(1 - \frac{T}{T_i^f} \right) - \frac{\Delta C_{p,i}}{R} \left[\frac{T_i^f}{T} - 1 + \ln \frac{T}{T_i^f} \right] + \frac{1}{RT} \int_P^{P_i^f} \Delta V_i dP \right] \quad (5.104)$$

Desprezando a variação do volume com a pressão obtemos

$$f_i^S(P,T) = f_i^L(P,T) \exp \left[-\frac{\Delta H_i^f}{RT} \left(1 - \frac{T}{T_i^f} \right) - \frac{\Delta C_{p,i}}{R} \left[\frac{T_i^f}{T} - 1 + \ln \frac{T}{T_i^f} \right] \right] \quad (5.105)$$

Definindo a constante de equilíbrio entre a fase líquida e sólida, obtemos:

$$K_i^{SL} = \frac{s_i}{x_i} \quad (5.106)$$

Utilizando o critério de equilíbrio em termos de fugacidade expresso pela Equação 3.4 obtemos a Equação 5.107 que foi a expressão final utilizada no trabalho para determinação da constante de equilíbrio entre as fases, a maioria dos trabalhos desprezam a variação da capacidade calorífica, mas esta simplificação não foi utilizada.

$$K_i^{SL} = \frac{f_i^S(P,T)}{f_i^L(P,T)} = \frac{s_i}{x_i} = \frac{\gamma_{xi}}{\gamma_{si}} \exp \left[\frac{\Delta H_i^f}{RT} \left(1 - \frac{T}{T_i^f} \right) + \frac{\Delta C_{p,i}}{R} \left(1 - \frac{T_i^f}{T} + \ln \frac{T_i^f}{T} \right) \right] \quad (5.107)$$

O cálculo de equilíbrio de fases foi realizado através de três modelos de precipitação de parafinas: os dois primeiros pertencentes à classe de modelos que considera a fase sólida como uma pseudo-solução e a terceira que considera que a fase sólida é formada por camadas sobrepostas de componentes puros precipitados

Os modelos que consideram a fase sólida como uma pseudo-solução foram resolvidos utilizando a metodologia de Rachford – Rice para convergência do cálculo de flash com duas fases, resolve-se as equações 5.107 e 5.108 através do método de Newton-Raphson (Apêndice B).

$$\sum_{i=1}^N \frac{z_i (K_i^{SL} - 1)}{1 + L_s (K_i^{SL} - 1)} = 0 \quad (5.108)$$

Onde z_i é a fração molar do componente i da mistura e L_s é o número de mols na fase sólida sobre o número de mols da mistura. A constante de equilíbrio é calculada pela Equação 5.107, no modelo da solução ideal a razão entre os coeficientes de atividade da Equação 5.107 é constante e igual a um. No modelo em que a solução sólida não é considerada como ideal os coeficientes de atividade que são função da fração molar são calculados pelo método UNIFAC (Apêndice A) a cada iteração na solução da Equação 5.108, até a convergência.

No modelo da fase multi-sólida uma condição para existência dos componentes na fase sólida é utilizada.

$$f_i(P, T, z) - f_i^s(P, T) \geq 0 \quad i = 1, \dots, c \quad (5.109)$$

No equilíbrio teremos:

$$f_i(P, T, x) = f_i^s(P, T) \quad i = (c - cs + 1), \dots, c \quad (5.110)$$

Balanço de massa para os componentes não precipitados:

$$z_i - x_i \left[1 - \sum_{j=(c-cs+1)}^c \frac{n_j^s}{F} \right] = 0 \quad i = 1, \dots, (c - cs) \quad (5.111)$$

Balanço de massa para os componentes precipitados:

$$z_i - x_i \left[1 - \sum_{j=(c-cs+1)}^c \frac{n_j^s}{F} \right] - \frac{n_j^s}{F} = 0 \quad i = (c - cs + 1), \dots, c - 1, \quad cs > 1 \quad (5.112)$$

Onde n_j^s é o número de mols do componente j na fase sólida, dessa forma para o balanço dos componentes precipitados e não precipitados teremos $c + cs$ variáveis desconhecidas e $c + cs$ equações. Para o cálculo da fugacidade na fase líquida a equação de estado de Peng – Robinson foi utilizada, faz-se então o uso da Equação 5.107 para cálculo da fugacidade do componente puro na fase sólida.

5.4. Transferência de Massa e Formação do Depósito

É assumido que o mecanismo de transferência de massa no processo ocorre de acordo com a lei de Fick, onde a fração mássica do componente e a densidade média da mistura dependerão da temperatura local, assim o fluxo numa posição (r, z) é pela Equação 5.113.

$$j = -D_m \frac{\partial \rho_x}{\partial r} \quad (5.113)$$

Definindo a variável adimensional σ , temos:

$$\sigma_i = -T \frac{\partial w_{si}}{\partial T} \quad (5.114)$$

Sabendo que a fração mássica do componente i na fase sólida dentro da mistura (w_{si}) em termos da fração mássica na alimentação (w_i) e fração mássica do componente na fase sólida apenas, w_{ti} é dada pela Equação 5.115.

$$w_{si} = w_i w_{ti} \quad (5.115)$$

E que a fração na fase sólida isolada pode ser expressa pela Equação 5.116.

$$w_{ti} = \frac{L_s s_i M_i}{z_i M_i} \quad (5.116)$$

Definindo ainda a variável θ .

$$\theta = \frac{L_s}{L_x} = \frac{1-L_x}{L_x} \quad (5.117)$$

Obtemos

$$w_{ti} = \frac{\theta K_i}{1 + \theta K_i} \quad (5.118)$$

Derivando a Equação 5.118 em relação a T obtemos a Equação 5.119:

$$\frac{\partial w_{ti}}{\partial T} = \frac{- \left[(1 + \theta)^2 \frac{\partial L_x}{\partial T} + \theta \frac{\Delta H_i^f}{RT^2} \right] K_i}{(1 + \theta K_i)^2} \quad (5.119)$$

Sabendo que w_i não varia com a temperatura e derivando a Equação 5.115 podemos encontrar a variação de w_{si} em relação à temperatura em termos das variáveis w_i e w_{ti} que podem ser mais facilmente determinadas.

$$\frac{\partial w_{si}}{\partial T} = w_i \frac{\partial w_{ti}}{\partial T} \quad (5.120)$$

Substituindo a Equação 5.119 e aplicando na definição da variável adimensional σ , Equação 5.114, obtemos:

$$\sigma_i = -T \frac{\partial w_{si}}{\partial T} = \frac{w_i \left[T(1+\theta)^2 \frac{\partial L_x}{\partial T} + \theta \frac{\Delta H_i^f}{RT^2} \right] K_i}{(1+\theta K_i)^2} \quad (5.121)$$

Aplicando o resultado da Equação 5.121 e sabendo que o fluxo total será a soma dos fluxos dos componentes, obtemos:

$$j = \sum_{i=1}^{i=N} j_i = -D_m \rho_m \left[\sum_{i=1}^N \sigma_i + (w_i - w_{si}) \frac{T}{\rho_m} \frac{\partial \rho_m}{\partial T} \right] \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial r} \quad (5.122)$$

Definindo a função adimensional ε .

$$\varepsilon_i = -(w_i - w_{si}) \frac{T}{\rho_m} \frac{\partial \rho_m}{\partial T} \quad (5.123)$$

e

$$\omega = \sum_{i=1}^N \omega_i = \sum_{i=1}^N (\sigma_i - \varepsilon_i) \quad (5.124)$$

Substituindo a Equação 5.124 na Equação 5.121, obtemos:

$$j = -D_m \rho_m \omega \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial r} \quad (5.125)$$

O fluxo mássico é determinado em termos de variáveis conhecidas, Equação 5.125, pode-se calcular o total de massa depositada e a espessura de depósito em um determinado ponto da tubulação e em um determinado tempo.

O total de massa depositado em determinado tempo t e distancia da entrada z pode ser expresso por:

$$m_w(t, z) = \sum_{i=1}^n m_{wi}(t, z) = \sum_{i=1}^n 2\pi \int_0^t \int_0^z R_w j_i dz dt \quad (5.126)$$

A massa depositada é um parâmetro necessário para se calcular o raio útil do duto, Equação 5.127, onde $\partial m_w / \partial x$ é a derivada parcial de m_w com relação a x .

$$R_w = \left(R_0^2 - \frac{1}{\pi \rho_{wa}} \frac{\partial m_w}{\partial z} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (5.127)$$

No cálculo da espessura de deposição basta subtrair o raio inicial do raio útil calculado com a Equação 5.127 em cada ponto de solução no eixo axial e em cada tempo determinado, essa deposição logicamente é considerada simétrica no raio da tubulação, assim a espessura h é uma função apenas de z e de r .

5.5. Sincronização dos Modelos e Simulação Numérica

Na sincronização dos modelos utilizados na modelagem adotada no trabalho o algoritmo da Figura 5.5 foi seguido. Alguns problemas surgiram no acoplamento das rotinas de balanço de energia, cálculo de equilíbrio de fases e balanço de massa. Houve a necessidade de diminuir o tempo computacional no cálculo do equilíbrio de fases a cada passo no tempo e em cada ponto do eixo axial da tubulação. Pois esse se mostrou bastante demorado quando acoplado diretamente no balanço global no tempo, com equações não-lineares tendo que serem resolvidas por método de Newton-Raphson a cada passo no tempo e no espaço. Para solucionar o problema optou-se por usar uma interpolação dos resultados relevantes do ELS que são os valores de L_x e K_i variando com a Temperatura, três métodos de interpolação foram utilizados:

- Polinomial;
- Spline;
- Interpolação preservativa.

Dessa maneira seleciona-se o óleo e faixa de Temperatura no qual se deseja trabalhar e os resultados são interpolados, e esses dados da interpolação é que são acoplados aos outros processos obtendo resultados bastante rápidos com um erro não superior a 3% daqueles obtidos pelo acoplamento direto

Vale salientar que a interpolação preservativa foi a que obteve melhor adequação, como vai ser mostrado no Capítulo 6.

Outra modificação também foi implementada na obtenção do perfil radial de temperatura em cada ponto de solução na direção axial da tubulação, pois no cálculo do balanço de massa, o ponto onde se calcula o equilíbrio de fases e os gradientes de temperatura na direção radial pode estar entre os pontos de obtenção de resultado do método numérico usado para obter a matriz de temperatura, assim antes de se utilizar estas temperaturas optou-se por se realizar uma outra interpolação dos pontos de temperatura em cada ponto do raio a cada ponto do eixo axial. Um ajuste a um polinômio de grau 15 mostrou ser uma ótima opção de interpolação, vale salientar que este procedimento é feito a cada passo de tempo, pois o caso estudado se trata de um problema de fronteira móvel

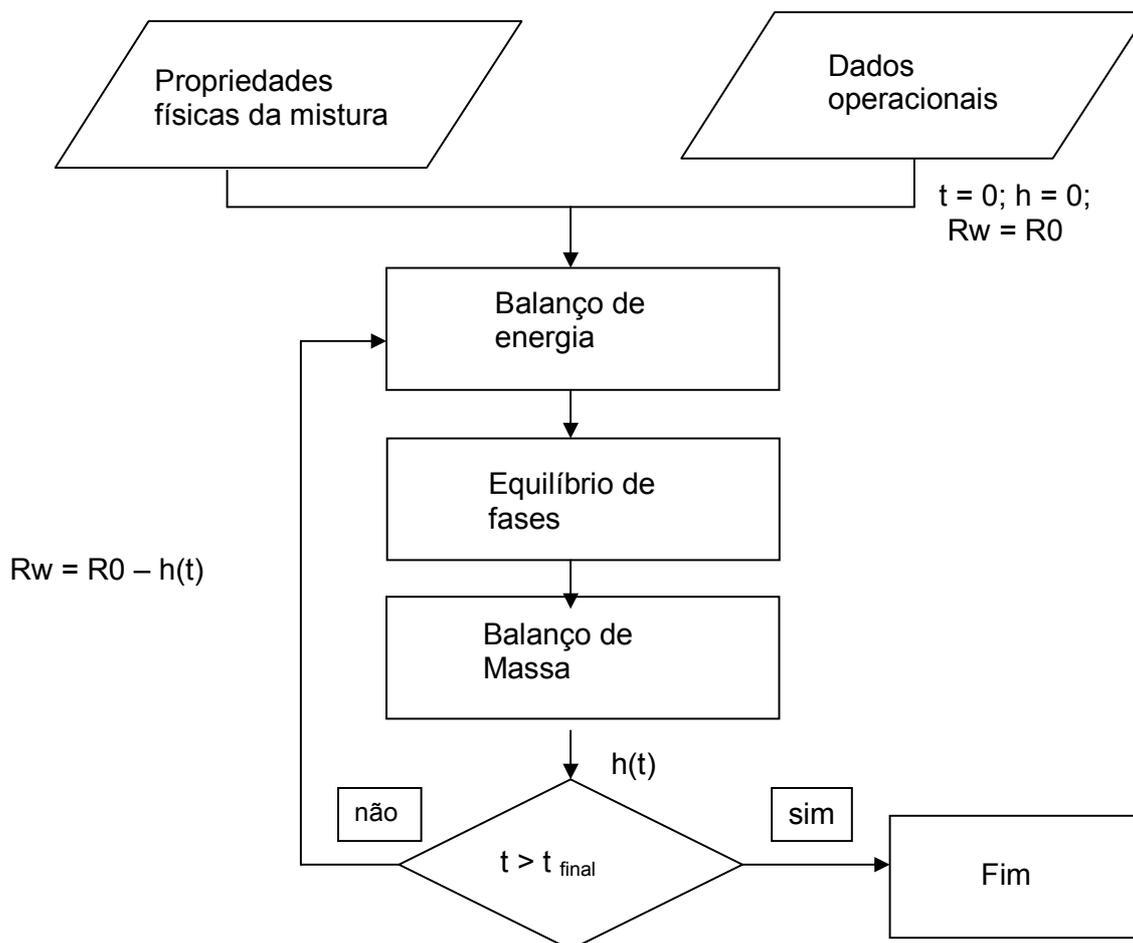


Figura 5.5. Algoritmo de implementação computacional do processo de deposição.

Optou-se também pelo acoplamento da solução numérica do balanço de energia do escoamento, com a Equação 5.56 sendo resolvida através da toolbox do MATLAB *pdepe* que usa o método das linhas para alcançar a solução. A metodologia numérica foi validada pelos casos especiais onde a solução da equação do balanço de energia tem solução analítica, como será visto no Capítulo 6. Quanto à mudança de geometria do sistema é assumido que o perfil de velocidade e de temperatura é estabelecido em cada intervalo de tempo, sendo assim, tratando-se de uma metodologia *quasi*-estacionária podendo-se usar o mesmo balanço feito da Seção 5.2 corrigindo-se a variável R_w que varia ao longo do eixo axial e com o tempo, essa hipótese é a mesma utilizada em Svendsen(1993).

Capítulo 6

Resultados e Discussões

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos no trabalho de forma a alcançar os objetivos do projeto apresentados no Capítulo 2. Os resultados das várias etapas da modelagem do processo seguem a mesma seqüência mostrada na Figura 6.1:

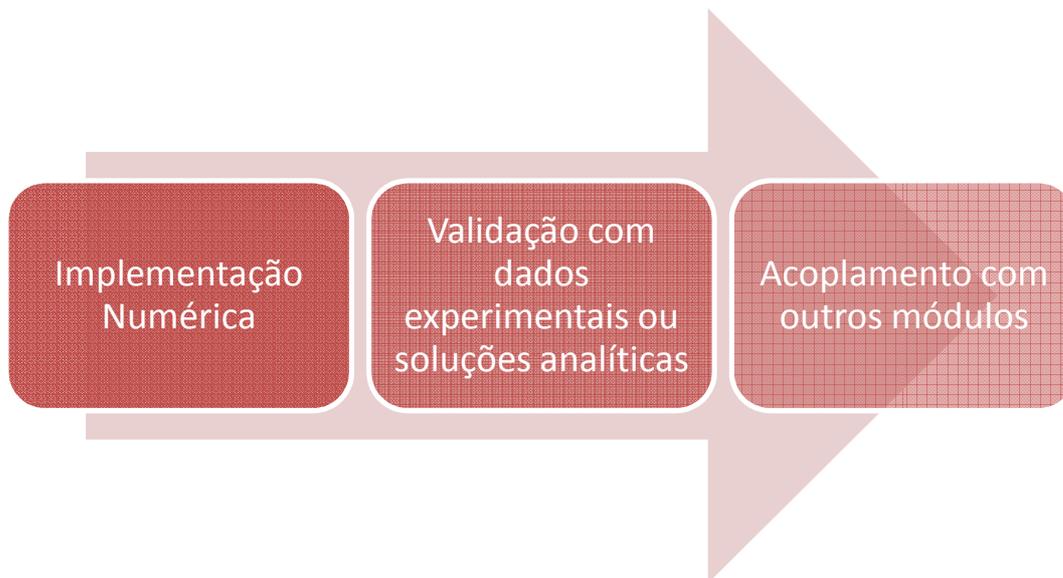


Figura 6.1: Roteiro de simulação das etapas da modelagem.

A etapa de construção do simulador foi aproveitada para realizar estudos de casos teóricos, como será visto na última parte deste capítulo.

A Tabela 6.1 mostra todos os óleos avaliados, sendo todas as composições retiradas de trabalhos da literatura com validação experimental, excetuando-se a mistura utilizada no

trabalho de Svendsen (1993) que foi um trabalho teórico. Essas misturas foram utilizadas para validação das modelagens termodinâmicas e formação de depósito em escoamento laminar em duto circular. Para validação da metodologia numérica de solução da equação de balanço de energia os resultados analíticos da Seção 5.2 foram utilizados como comparativo.

Tabela 6.1. Frações molares das misturas analisadas no trabalho.

<i>n</i> -alcano	M1 ¹	M2 ²	M3 ³	M4 ³	M5 ³
C7	0,0000	0,8275	0,0000	0,0000	0,0000
C8	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
C9	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
C10	0,0000	0,0000	0,6473	0,4776	0,6502
C11	0,0000	0,0073	0,0000	0,0000	0,0000
C15	0,8500	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
C18	0,0000	0,0000	0,0000	0,071673	0,035505
C19	0,0000	0,0000	0,0000	0,064098	0,035505
C20	0,0000	0,0000	0,103024	0,05736	0,035575
C21	0,0000	0,0000	0,073961	0,051561	0,035505
C22	0,0000	0,0037	0,05294	0,046285	0,035295
C23	0,0000	0,0050	0,03788	0,041583	0,035085
C24	0,0000	0,0000	0,027017	0,037195	0,03484
C25	0,0000	0,0063	0,019257	0,033172	0,03449
C26	0,0000	0,0079	0,013685	0,029725	0,03414
C27	0,0000	0,0000	0,009735	0,026433	0,033861
C28	0,0000	0,0090	0,006878	0,023926	0,0000
C29	0,0000	0,0102	0,004867	0,020844	0,0000
C30	0,0000	0,0000	0,003456	0,018493	0,0000
C31	0,0000	0,0104	0,0000	0,0000	0,0000
C32	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
C33	0,0000	0,0104	0,0000	0,0000	0,0000

Tabela 6.1. Frações molares das misturas analisadas no trabalho (continuação).

C34	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
C35	0,0000	0,0095	0,0000	0,0000	0,0000
C36	0,0000	0,0145	0,0000	0,0000	0,0000
C37	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
C38	0,0000	0,0123	0,0000	0,0000	0,0000
C39	0,1500	0,0092	0,0000	0,0000	0,0000
C40	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
C41	0,0000	0,0120	0,0000	0,0000	0,0000
C42	0,0000	0,0083	0,0000	0,0000	0,0000
C43	0,0000	0,0096	0,0000	0,0000	0,0000
C44	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
C45	0,0000	0,0098	0,0000	0,0000	0,0000
C46	0,0000	0,0056	0,0000	0,0000	0,0000
C47	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
C48	0,0000	0,0047	0,0000	0,0000	0,0000
C49	0,0000	0,0032	0,0000	0,0000	0,0000
C50	0,0000	0,0018	0,0000	0,0000	0,0000

1- Mistura Extraída de Svendsen (1993); 2- Mistura extraída de Nazar et al (2000); 3- Mistura extraída de Pauly et al (1998).

6.1. Balanço De Energia Do Escoamento

6.1.1. Implementação Numérica

No acoplamento das diversas etapas do processo a metodologia numérica de solução do balanço de energia, Equação 5.56, foi utilizada. Contudo para validar a implementação numérica, usando a toolbox *pdepe* do MATLAB que usa o método das linhas. Foram utilizadas as soluções analíticas para grandes e pequenos valores de comprimento de tubo, Equações 5.68 e 5.78, respectivamente. As condições de temperatura especificada na parede e fluxo conhecido na parede foram implementadas, selecionando-as convenientemente de acordo com o objetivo.

6.1.2. Validação da metodologia numérica para pequenos comprimentos de tubos

Os dados de entrada para a etapa de validação da metodologia numérica de solução da Equação 5.56 para pequenos valores de z são mostrados na Tabela 6.2. Nesta etapa a condição de temperatura especificada na parede foi usada.

Tabela 6.2. Dados para Simulação do Balanço de Energia.

k (W/m.K)	0,13
ρ (Kg/m ³)	855,00
C_p (J/Kg.K)	1920,00
v_{max} (m/s)	0,14
R_0 (m)	$4,5 \times 10^{-3}$
T_0 (K)	303,00
T_1 (K)	295,00
L (m)	1,00

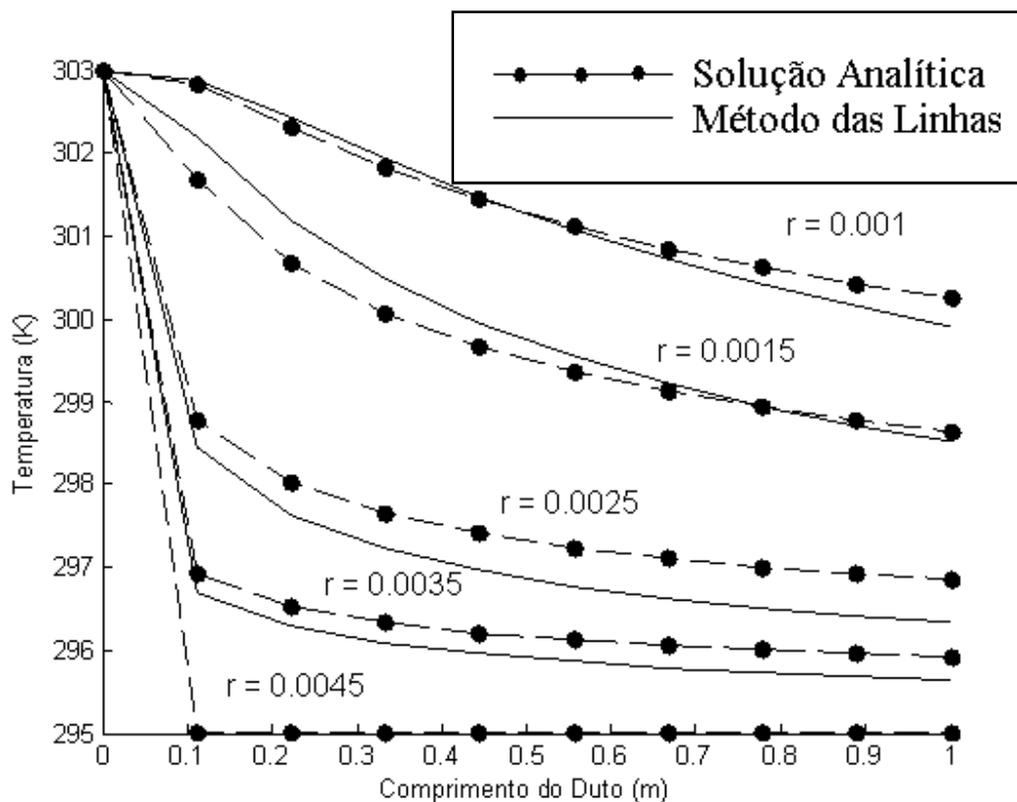


Figura 6.2. Comparação entre a solução analítica e pelo Método das linhas na solução da Equação 5.56 para pequenos valores de comprimento de duto, soluções ao longo do comprimento.

A Figura 6.2 mostra os resultados obtidos na avaliação entre a solução da Equação de calor pelo uso da Equação 5.78 (Solução analítica) representada pela linha tracejada intercaladas por pontos e a linha contínua representa a simulação pelo método das linhas. O gráfico mostra a variação da temperatura ao longo do comprimento do duto para diversos pontos no raio da tubulação, as linhas mais acima do gráfico e que correspondem à valores mais altos de temperatura são tomadas em pontos mais próximos do centro da tubulação. Podemos ver uma boa concordância entre os valores obtidos pela solução analítica e a metodologia numérica.

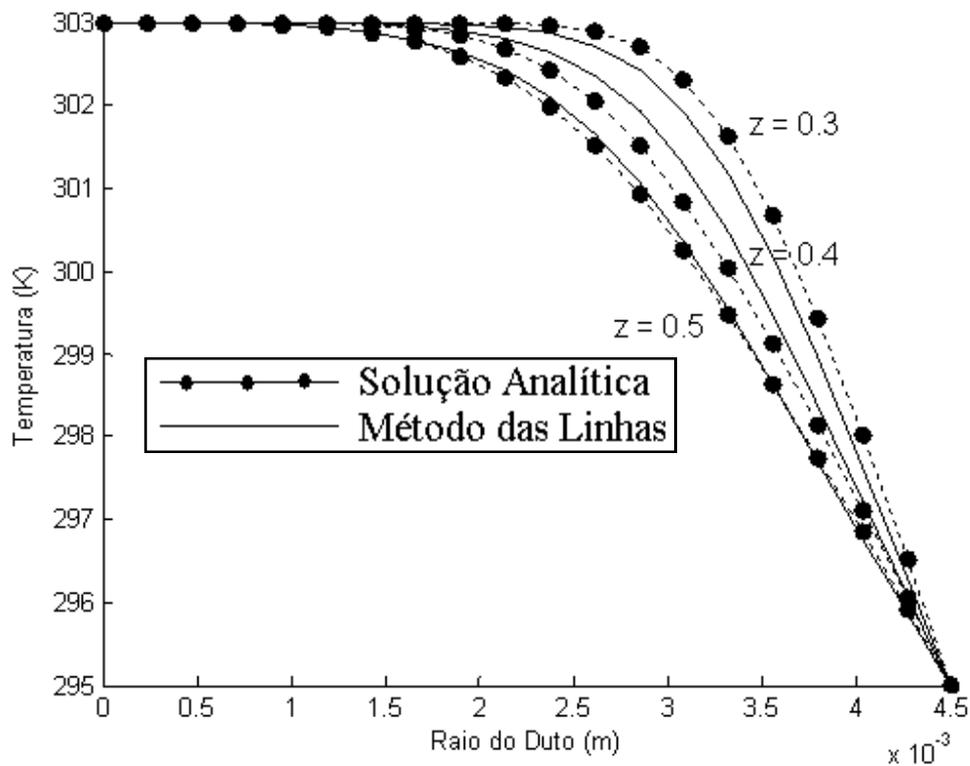


Figura 6.3. Comparação entre a solução analítica e pelo Método das linhas na solução da Equação 5.56 para pequenos valores de comprimento de duto, soluções ao longo do raio.

A Figura 6.3 mostra a variação da temperatura ao longo do raio da tubulação para diversos pontos no eixo axial da tubulação, novamente a linha tracejada com pontos intercalados representa a solução analítica através da Equação 5.78 e a linha contínua representa a solução numérica. Novamente a concordância entre os valores é alcançada, o erro percentual médio na determinação da temperatura para pequenos valores de z não ultrapassou 1%.

6.1.3. Validação da Metodologia Numérica para Grandes Comprimentos de Tubos

Os dados de entrada para a etapa de validação da metodologia numérica de solução da Equação 5.56 para grandes valores de z são mostrados na Tabela 6.3. Nesta etapa a condição de fluxo especificado na parede foi utilizada.

Tabela 6.3. Dados para Simulação do Balanço de Energia.

k (W/m.K)	0,13
ρ (Kg/m ³)	855,00
C_p (J/Kg.K)	1920,00
v_{max} (m/s)	0,14
R_0 (m)	$4,5 \times 10^{-3}$
T_0 (K)	303,00
T_{amb} (K)	295,00
$h_{ar}(20^\circ\text{C}, \text{W/m}^2.\text{K})$	50,00
L (m)	100,00

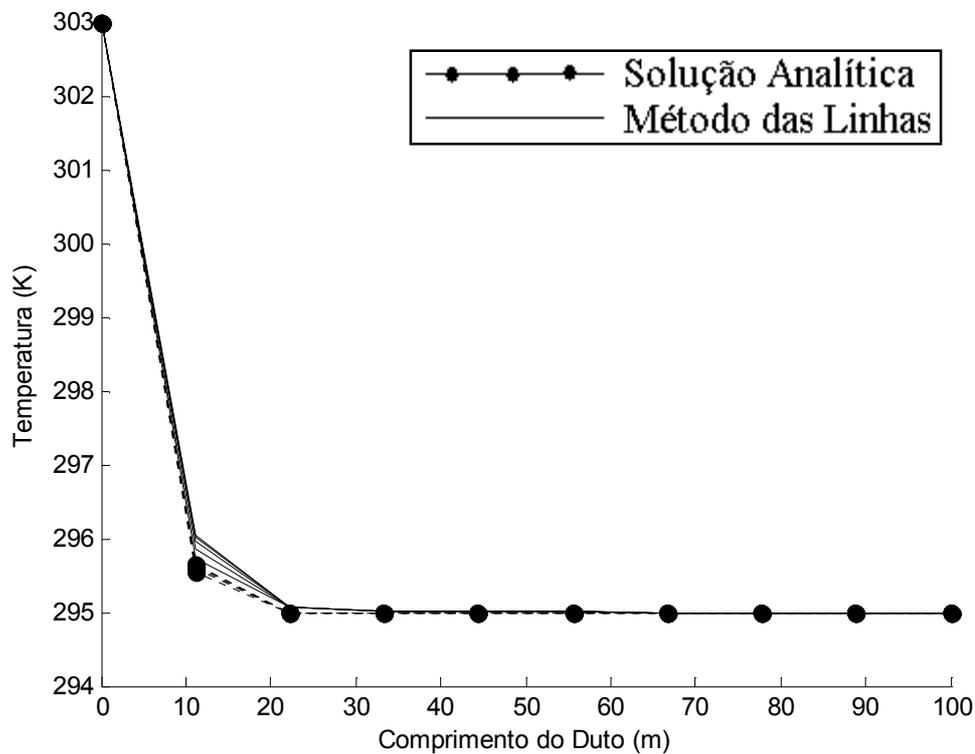


Figura 6.4. Comparação entre a solução analítica e pelo Método das linhas na solução da Equação 5.56 para grandes valores de comprimento de duto, Soluções ao longo do Comprimento.

A Figura 6.4 mostra a avaliação comparativa entre a metodologia numérica e analítica para o balanço de energia no escoamento para grandes valores de comprimento de duto. Na Figura podemos notar a variação da temperatura no interior da tubulação ao longo do comprimento em vários pontos no raio. As maiores diferenças encontradas entre a solução analítica e a numérica estão próximas ao início da tubulação, onde a Equação 5.68 não é válida.

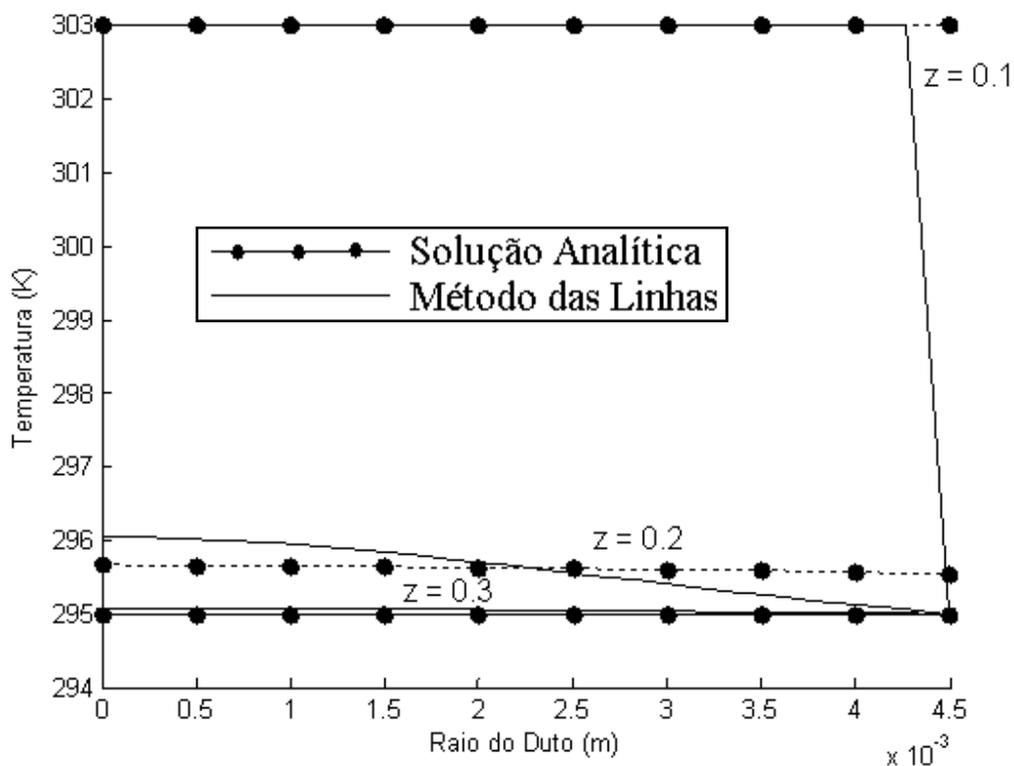


Figura 6.5. Comparação entre a solução analítica e pelo Método das linhas na solução da Equação 5.56 para grandes valores de comprimento de duto, soluções ao longo do raio.

A Figura 6.5 mostra uma boa concordância entre os valores das metodologias na variação da temperatura ao longo do raio da tubulação para diversos pontos no eixo axial. Pode-se notar uma divergência no centro da tubulação no raio próximo da parede, onde a solução analítica apresenta um grande gradiente de temperatura, como tentativa do método numérico satisfazer as condições de contorno do problema. O erro percentual médio na determinação da temperatura para grandes valores de z não ultrapassou **1,8%**.

6.2. Equilíbrio Líquido-Sólido

6.2.1. Implementação Numérica

Como dito no Capítulo 5, três modelos de equilíbrio bifásico sólido-líquido foram implementados, isso foi feito para que houvesse a possibilidade de melhor adequação dos dados de equilíbrio para uma diversidade alta de misturas de hidrocarbonetos utilizada. As três metodologias podem ter suas características resumidas na Tabela 6.4.

Tabela 6.4. Modelos Implementados no Trabalho.

Modelo	Descrição
Solução Ideal	Semelhante ao modelo de Won (1985) com os coeficientes de atividades das fases iguais a um, contudo leva em consideração a variação da capacidade calorífica na Equação 5.107.
Solução Sólida	Semelhante ao modelo de Coutinho (1999), porém a não idealidade de ambas as fases são calculadas pelo método preditivo UNIFAC.
Fase Multisólida	Considera que a fase sólida é formada por camadas, classe de modelos de Ungerer <i>et al.</i> (1995), contudo leva em consideração a variação da capacidade calorífica.

6.2.2. Validação dos Modelos com Dados Experimentais da Literatura

Foram realizadas simulações para validação dos três modelos de equilíbrio de fases implementados no trabalho. Os dados experimentais relevantes foram obtidos de Pauly *et al.* (1998), a mistura de hidrocarbonetos utilizada nessa etapa foi a mistura M3 que pode ser vista na Tabela 6.1.

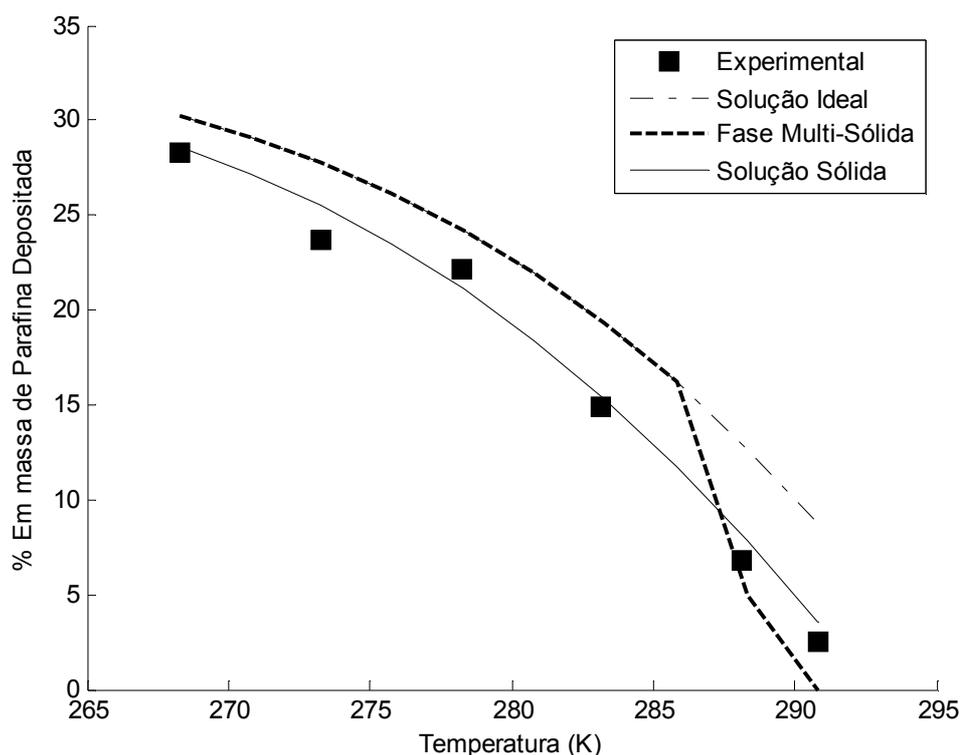


Figura 6.6. Porcentagem de parafina depositada em função da temperatura, comparação entre modelos simulados e resultados experimentais.

A Figura 6.6 mostra uma avaliação comparativa da porcentagem de massa depositada de parafina (quantidade percentual de massa depositada em relação à massa inicial de uma amostra de óleo após o abaixamento a uma dada temperatura) entre os modelos simulados e os dados experimentais extraídos da literatura (PAULY *et al.*, 1998), nela pode-se observar que a melhor adequação foi do modelo do tipo solução sólida que usa o método UNIFAC para predição dos coeficientes de atividade para as fases. Através do gráfico podemos determinar a Temperatura do início de cristalização da mistura e também

dos parâmetros globais da mistura que interferem no processo de deposição, que serão melhores discutidos no comentário da Figura 6.8. A faixa de temperatura escolhida para a realização dos cálculos de equilíbrio termodinâmicos deve contemplar a faixa de temperatura de operação do sistema de transporte, $|T_0 - T_1|$. Todos os modelos do tipo solução sólida simulados neste trabalho superestimaram a TIAC, que experimentalmente foi de **293.35 K**. Os resultados nas aproximações podem ser vistos na Tabela 6.5, que mostra também resultados de simulação do trabalho de Pauly *et al.* (1998) de onde os dados experimentais foram retirados. O modelo de Fase Multi-Sólida subestimou a temperatura de aparecimento da parafina, tratando-se de um erro mais grave quando ocorre o acoplamento com o balanço de energia do escoamento, pois determinaria uma região no duto de início de formação de depósito posterior a real.

Tabela 6.5. Desvio entre a TIAC experimental, a simulada no artigo de referência e no presente trabalho.

Ideal Model (PAULY <i>et al.</i> , 1998.)	+7,0
Won (PAULY <i>et al.</i> , 1998.)	+7,2
Hansen (PAULY <i>et al.</i> , 1998.)	+5,0
Pedersen (PAULY <i>et al.</i> , 1998.)	+5,1
Coutinho (PAULY <i>et al.</i> , 1998.)	+1,0
Ungerer (PAULY <i>et al.</i> , 1998.)	-3,1
Solução Ideal (Presente trabalho)	+2,4
Fase Multi-Sólida (Presente trabalho)	-2,2
Solução Sólida (Presente trabalho)	+0,7

A melhor aproximação da simulação considerando solução ideal neste trabalho em relação ao artigo de referência se deve principalmente à consideração da mudança de capacidade calorífica que no presente trabalho não foi negligenciada, Equação 5.107, fato também que ocorreu em comparação ao modelo de Fase Multi-Sólida adotado no trabalho e o modelo do mesmo tipo no artigo de referência, modelo de Ungerer, (UNGERER *et al.*, 1995) os resultados foram significativamente melhores. Por final o modelo do tipo solução sólida adotado no trabalho, que calcula os coeficientes de atividade das fases pelo método

preditivo UNIFAC, obteve um resultado bastante satisfatório assim como o modelo de Coutinho (COUTINHO *et al.*, 1996) que descreve a não-idealidade da fase líquida segundo *free-volume model* e da fase sólida segundo uma versão preditiva do modelo de Wilson (WILSON, 1976).

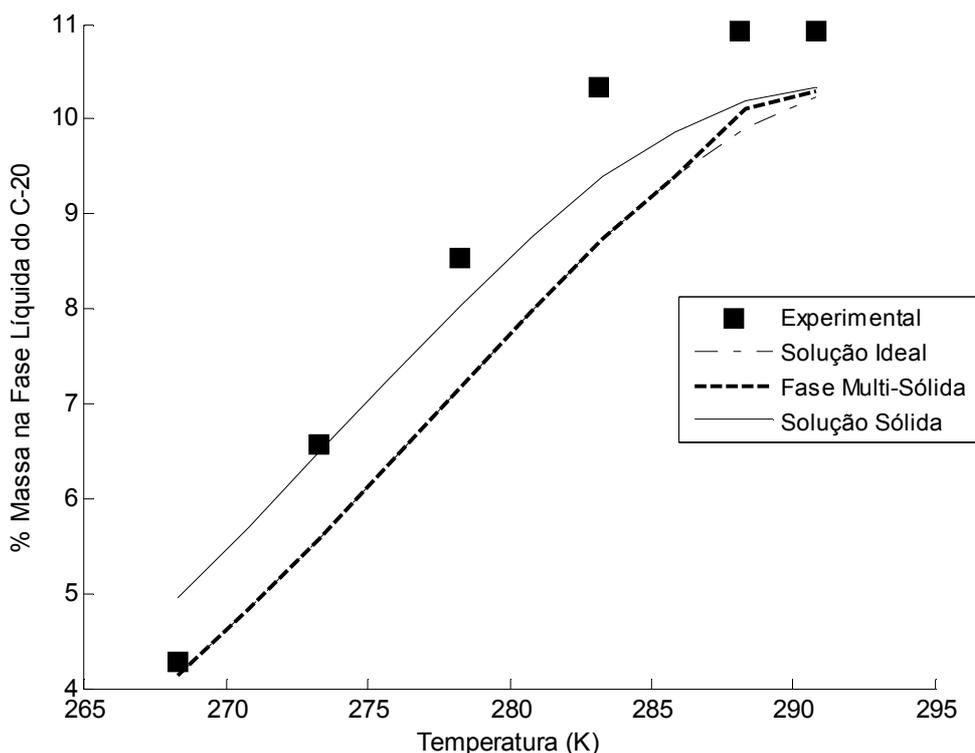


Figura 6.7. Porcentagem em Massa de C-20 na Fase Líquida.

A Figura 6.7 mostra a variação da fração mássica do componente C-20 na fase líquida, determinado uma análise individual dos componentes do cálculo de equilíbrio de fases, importante na determinação das constantes de equilíbrio que estão presentes no cálculo do fluxo mássico, Equação 5.125. Mais uma vez o modelo da Solução Sólida obteve resultados melhores que os demais utilizados neste trabalho, a opção de se mostrar a porcentagem do componente C-20 foi tomada, pois os componentes mais leves em geral apresentam maiores desvios nas predições de composição das fases, (PAULY *et al.*, 1998). Vale salientar que o componente C-10 presente na mistura não foi tido como uma fração solvente imprecipitável, embora nas condições de operação simuladas as temperatura foram sempre maiores que a de transição de fase desse componente. Diferente da análise feita na

Figura 6.6 a presente discussão trata de resultados pontuais, em cada componente, uma análise individual que refletirá na determinação das constantes de equilíbrio, que são usadas na determinação da contribuição individual de cada componente no fluxo mássico da parafina. Enquanto que a determinação de parâmetros globais irá influenciar na determinação da variável Lx que também está presente na obtenção do fluxo mássico. Esta variável melhor discutida a seguir.

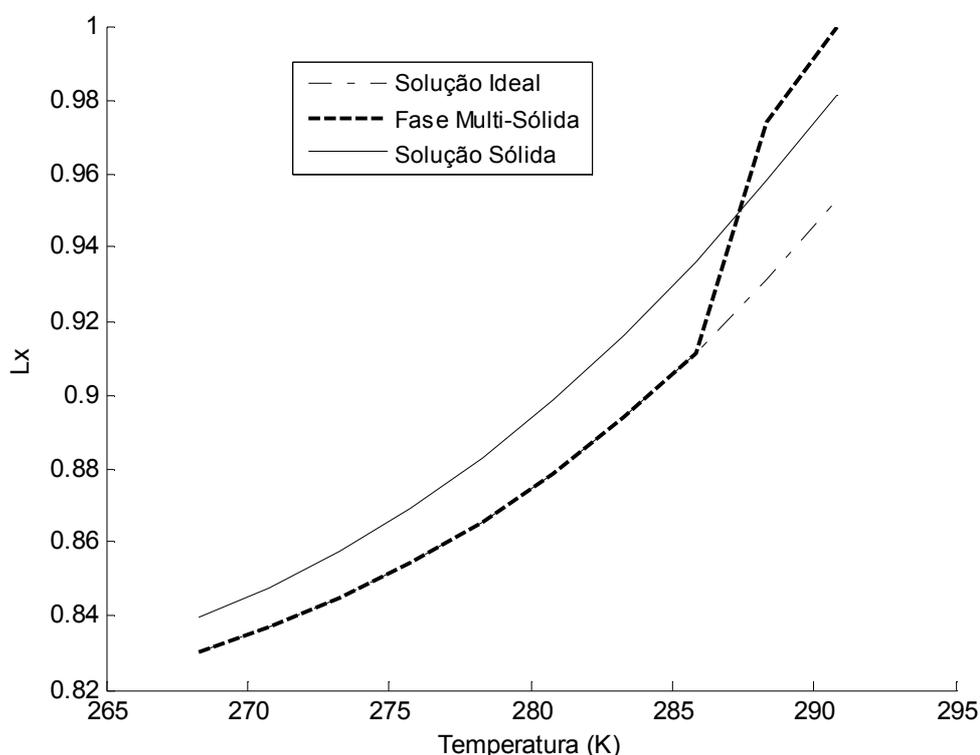


Figura 6.8. Número de mols da fase Líquida pelo Número de Mols da Mistura, Lx .

A contribuição da modelagem termodinâmica de deposição de parafinas na simulação do transporte de massa e conseqüente predição da formação de depósito nas paredes do duto de transporte estão vinculadas às variáveis Lx e Ki , Equações 5.119 e 5.121, sendo a primeira uma contribuição global e a segunda uma contribuição individual de cada componente da mistura, a função ω (Equação 5.124) está definida em termos dessas duas variáveis, a exatidão do cálculo do fluxo mássico será tão melhor quanto for a determinação do perfil de temperatura e cálculo dessas variáveis. A função ω pode mostrar

a maior ou menor contribuição de dado componente na formação do depósito, (SVENDSEN, 1993). Erros bastante expressivos podem ocorrer da incorreta avaliação da variação do L_x com a Temperatura, isto pode ser visto no Perfil simulado através do Modelo da Fase Multi-Sólida na região entre 285 e 290 K, na Figura 6.8, onde uma variação muito brusca ocorre devido à quantidade de pontos simulados na faixa de temperatura, os resultados apresentados na Figura 6.8 não apresentam comparação com dados experimentais. No presente trabalho essas variáveis são determinadas com a variação da temperatura e depois usa-se uma interpolação com preservação de pontos quando as mesmas forem acopladas ao balanço de massa do sistema, portanto uma quantidade relativamente grande de pontos diminuirá esse tipo de inconsistência, essa interpolação é importante para reduzir o tempo computacional na simulação da deposição. Esta redução de tempo varia proporcionalmente à quantidade pontos na discretização do eixo axial, e da quantidade de componentes presentes na mistura.

6.3. Deposição em Regime Laminar

O processo de deposição de parafinas em regime laminar utiliza as modelagens de transferência de calor para fornecer em cada tempo o perfil de temperatura no interior do duto e o cálculo de ELS para fornecer as constantes de equilíbrio e o número de mols que passam para a fase sólida na interface sólido-líquido. Sendo assim acopla todas as etapas descritas até aqui. Esta seção está dividida em duas etapas: a primeira utiliza dados experimentais para validar o modelo deposição em regime laminar, os dados foram retirados de Nazar *et al.* (2000); a segunda etapa utiliza a mistura M3 que foi utilizada para validação dos modelos de equilíbrio na Seção 6.2 e serviu para avaliar certas influências das condições de operação no processo de deposição.

6.3.1. Validação com Dados Experimentais da Literatura

Nazar *et al.* (2000) utilizou um aparato experimental para avaliar a deposição de parafinas em regime laminar, os dados do experimento desse trabalho foram replicados e podem ser vistos na Tabela 6.6.

Tabela 6.6. Parâmetros experimentais.

Parâmetro	Valor
m	1
A (Pa.s)	3.888e-5
B (K)	802.7455
C_p (J/kg.K)	1666.35
k (W/m.K)	0.14884
ρ_{ma} (kg/m ³)	866
ρ_{wa} (kg/m ³)	812
a_m (kg/m ³ .K)	-0.917965
a_w (kg/m ³ .K)	-0.5

A mistura de hidrocarbonetos utilizada corresponde ao óleo M2 da Tabela 6.1. o modelo termodinâmico selecionado para a simulação foi o modelo que utiliza o método

UNIFAC para descrever a não idealidade das fases, no trabalho de Nazar *et al.* (2000) o modelo selecionado foi o modelo de Won (1986).

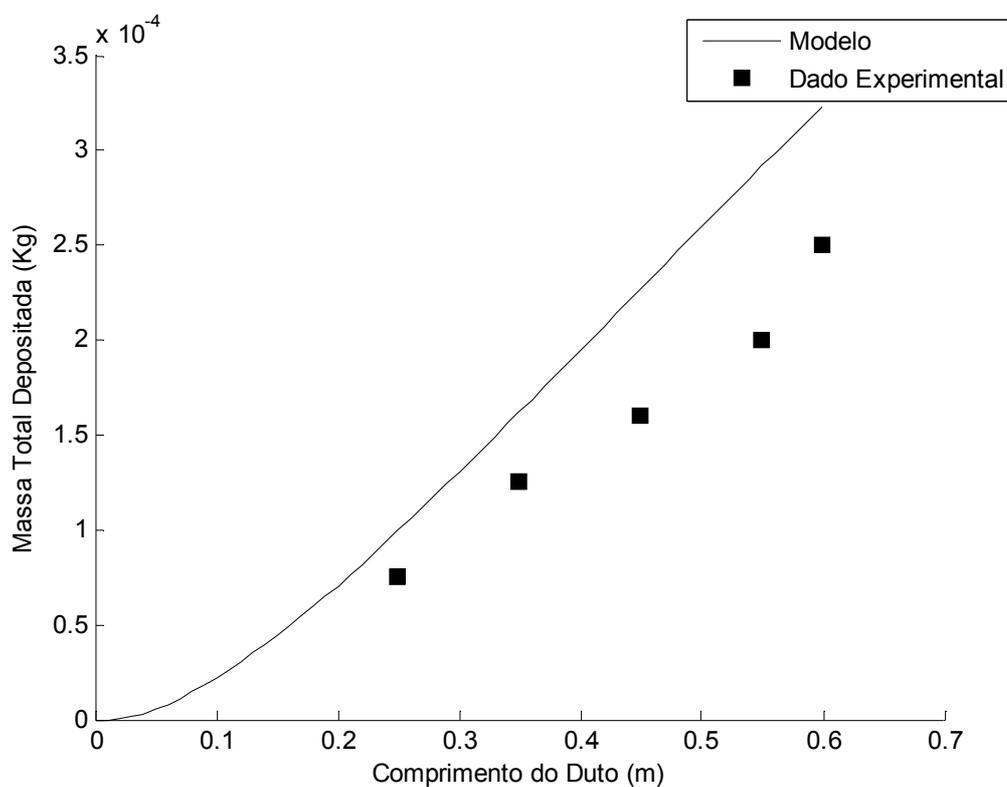


Figura 6.9. Comparação do total de massa depositada simulado pelo modelo com dados experimentais extraídos da literatura.

A Figura 6.9 mostra a previsão do total de massa depositada (Equação 5.126) em comparação com dados experimentais extraídos da literatura. A simulação da deposição ocorreu a uma vazão de $1e^{-5}$ m³/s, com temperatura de entrada no duto de 30°C, temperatura interna da parede de 20°C e um tempo total de deposição de 1 hora. Os resultados assim como os de Nazar *et al.* (2000) são bastante próximos do real, validando as hipóteses do modelo de transporte de massa e as implementações numéricas das várias etapas do trabalho. O erro percentual médio da estimativa foi de **5%**, apresentando tendência de aumento quando se aproxima do final da tubulação. Provavelmente devido a desvios experimentais que tentavam estabilizar a temperatura da parede do duto, não condizendo com a modelagem que considera temperatura especificada na parede, sendo

assim o gradiente estimado na simulação era maior que o real, superestimando fluxo de massa nessas regiões, esse aspecto também foi observado por Nazar *et al.* (2000) que também adotou a condição de temperatura especificada. A Figura 6.10 mostra o perfil de deposição no tempo final, 2 hora, nas condições já mencionadas anteriormente, no trabalho do Nazar *et al.* (2000) não foram feitas medições experimentais perfil de deposição devido a limitações técnicas. No início do duto é possível se observar uma descontinuidade ocorrida devido a erros do balanço de energia da entrada do duto, onde a implementação numérica força que os resultados obedeçam às condições de contorno.

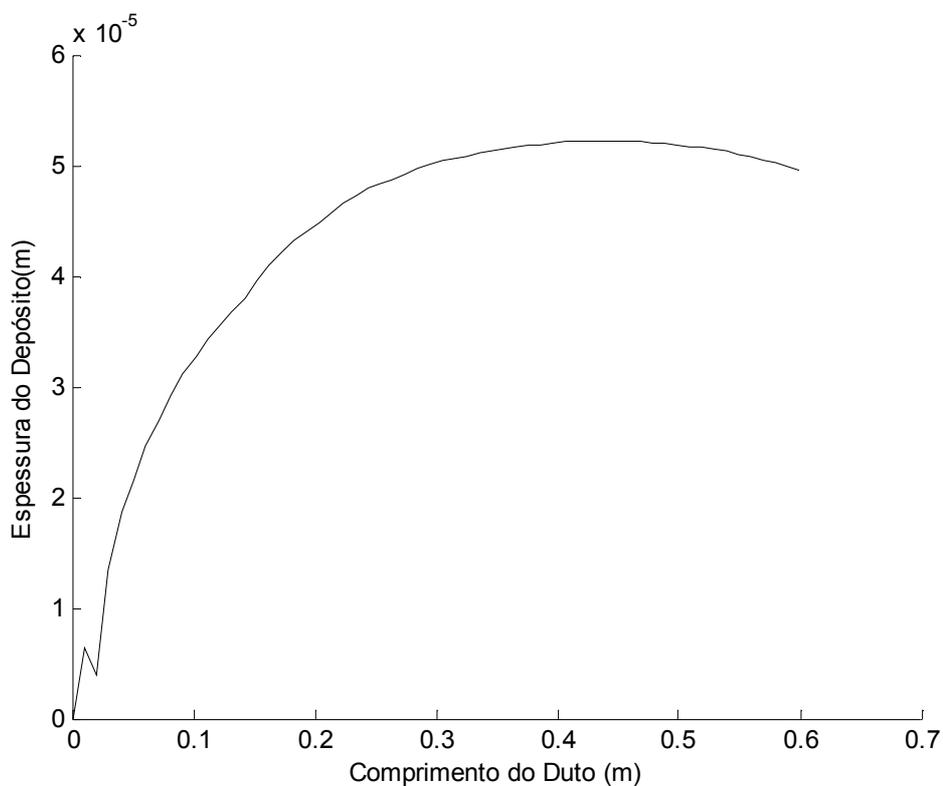


Figura 6.10. Espessura de Depósito ao Longo do Duto.

6.3.2. Avaliações com caso de estudo hipotético.

Nesta seção são feitas análises para verificar a influência de certas condições de operação e da seleção do modelo termodinâmico no perfil de deposição final. O óleo estudado foi o M3, utilizado para validação do ELS, essa composição não tinham dados experimentais para estimativa das propriedades médias da mistura, sendo assim foram feitas estimativas com base em grupos de contribuição vistos na Seção 5.1. Os erros associados a este tipo de estimativa superam em muito a utilização de correlações experimentais, porém fornecem uma alternativa para melhorar a autonomia do simulador em desenvolvimento e a possibilidade de se fazer análises qualitativas como as que seguem nessa seção. As avaliações dos erros associados aos métodos utilizados podem ser vistas no ANEXO B.

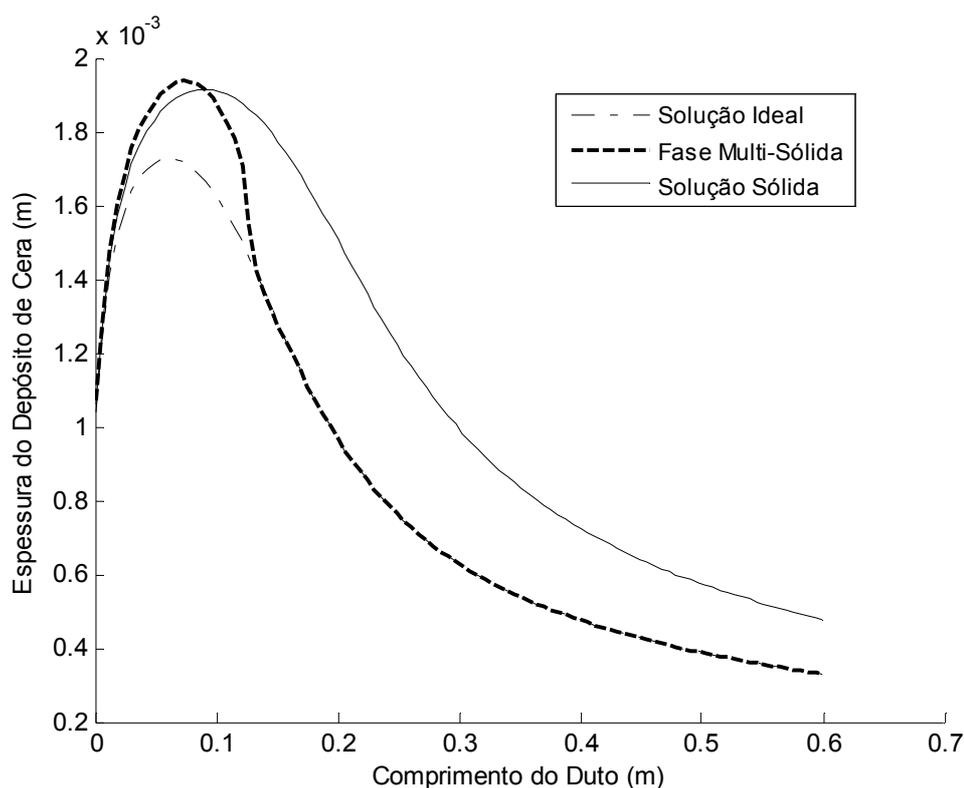


Figura 6.11. Espessura do depósito de parafina ao longo do comprimento do duto, tempo de deposição dois dias.

A Figura 6.11 mostra perfis de deposição ao longo do duto através da simulação pelos modelos avaliados pelo presente trabalho. O tempo de deposição foi de 2 dias e as condições de operação podem ser vistas na Tabela 6.7, o perfil de deposição ainda não alcançou um perfil estável, as regiões ao longo do duto onde ocorre a transferência de massa na interface líquido-sólido estão sob grande gradiente térmico, regiões mais afastadas do centro, por isso os picos de depósito próximos da entrada do duto e diminuindo a medida que este gradiente térmico decai ao longo do eixo axial da tubulação. A variação do L_x com a T no modelo da solução ideal pode ter subestimado o aparecimento do depósito em relação ao outro modelo de Solução Sólida simulado, o efeito contrário é observado em relação ao modelo da Fase Multi-Sólida que apresenta maior espessura na simulação, provavelmente devido à região onde a variação do L_x com a Temperatura foi maior, Figura 6.11.

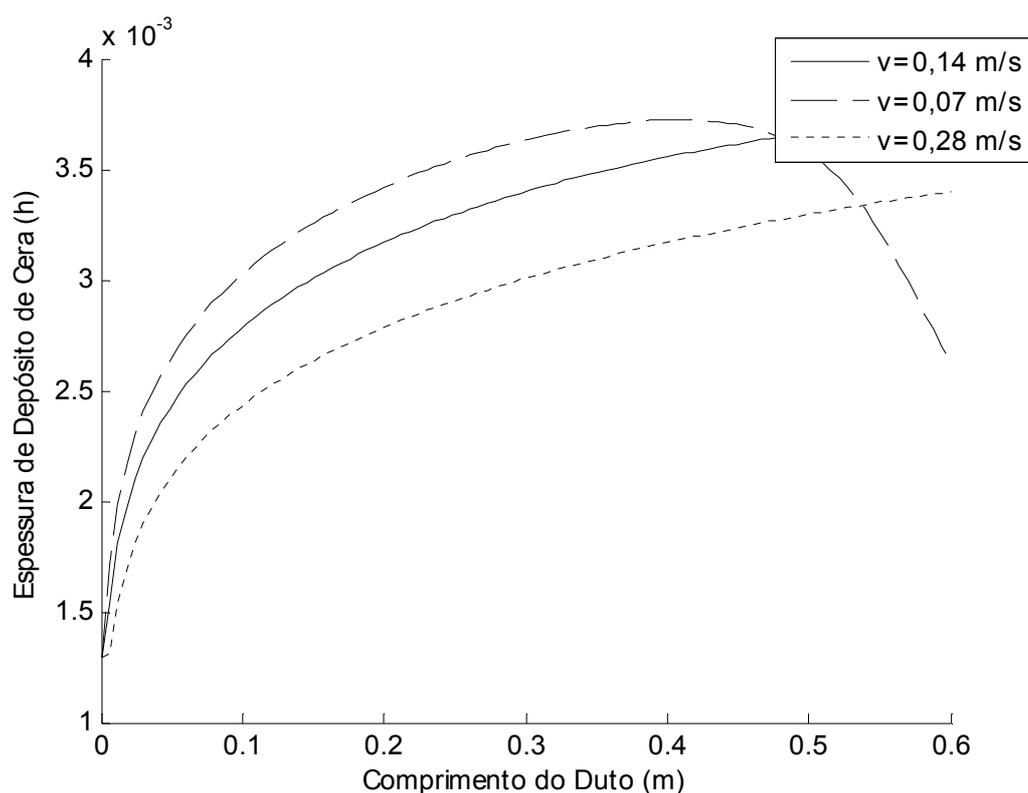


Figura 6.12. Efeito da velocidade de entrada do óleo na espessura de depósito de cera ao longo do duto decorrido um tempo de 8 dias.

Tabela 6.7. Dados operacionais usados na simulação

Variável	Valor
L	$0,6\ m$
R_0	$5e^{-3}\ m$
v_{max}	$0,14\ m/s$
T_0	$290\ K$
T_w	$268\ K$
t	$2\ dias$

Os perfis de deposição da Figura 6.12 foram obtidos com um tempo de deposição quatro vezes maior que aqueles obtidos na Figura 6.11. As conclusões de crescimento não linear em cada ponto do comprimento do duto são evidenciadas nas simulações apresentadas, usou-se o modelo termodinâmico de Solução Sólida com não-idealidade expressa a partir do método UNIFAC, variando-se agora parâmetros de operação do escoamento. O perfil na Figura 6.12 já apresenta estabilidade com velocidade 0,14 m/s e 0,28 m/s na entrada isto porque se aumentando a velocidade, as regiões de gradiente de temperatura mais altas são deslocadas para a parede interna do duto, logo as regiões de gradiente térmico reduzido que levam à diminuição dos picos na entrada do duto são acrescidas e alcançadas mais rapidamente, o que explica o perfil estável para velocidades mais altas e ainda não estável para velocidade de 0,07 m/s. Não é só o deslocamento temporal de regiões com baixo gradiente térmico que explicam a menor formação em velocidade mais altas o tempo de residência diminuído também desfavorece o fluxo mássico calculado em cada intervalo de tempo, explicando as maiores espessuras na simulação realizada com velocidades mais baixas, (CREEK *et al.*, 2000).

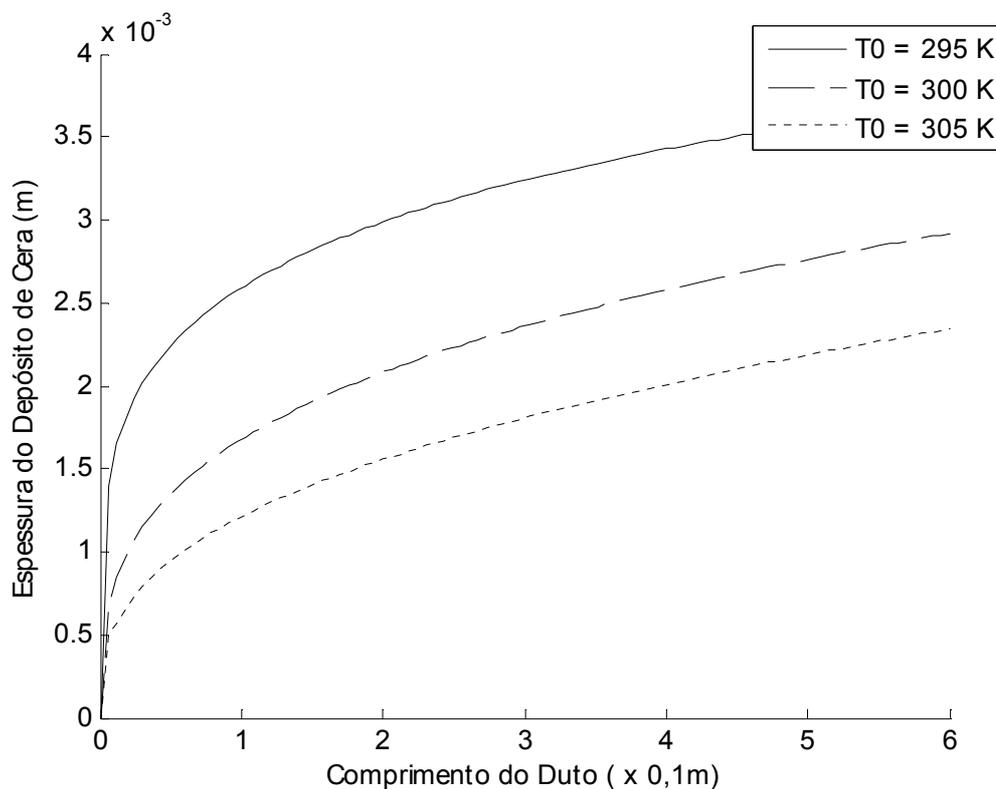


Figura 6.13. Avaliação do efeito da variação da temperatura de entrada no duto sobre a formação de depósito, para temperatura de entrada maior que a TIAC decorrido um tempo de 8 dias.

A Figura 6.13 mostra o efeito da mudança da temperatura de entrada na formação do depósito de parafinas. Esta influência depende se esta temperatura está abaixo ou acima da TIAC. A Figura 6.13 mostra o efeito do aumento dessa temperatura quando a mesma é maior que a TIAC. Como era de se esperar quando o perfil de deposição já está estável ocorre uma diminuição da espessura de depósito devido à diminuição das concentrações de saturação na fase sólida, diminuição de K_i e também aumento do número de mols da fase líquida sobre o número de mols da mistura, L_{x_s} . Provocando um menor fluxo mássico na interface, haja vista que termodinamicamente a formação foi desfavorecida e já estamos em regiões de gradiente térmico reduzido.

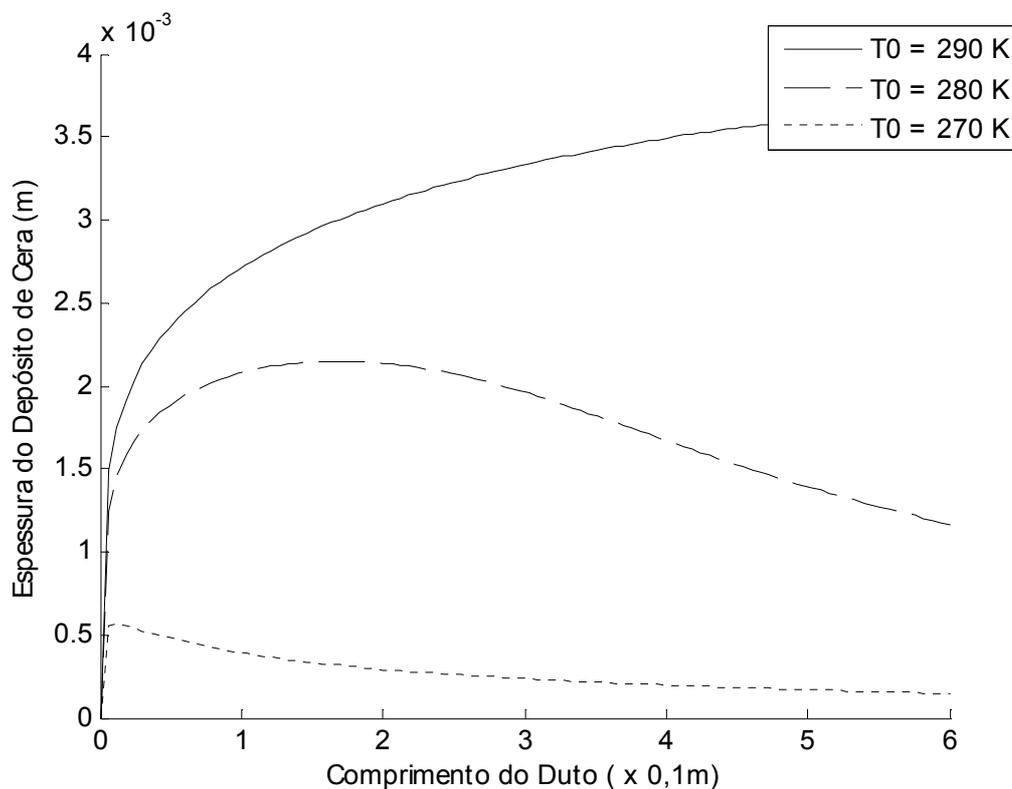


Figura 6.14. Avaliação do efeito da variação da temperatura de entrada no duto sobre a formação de depósito, para temperatura de entrada menor que a TIAC decorrido um tempo de 8 dias.

Na Figura 6.14 a parafina já entra no duto a uma temperatura menor que a TIAC, ou seja, já estão presentes cristais de parafina a serem transportados para as paredes do duto. Assim a influência termodinâmica é diminuída no fluxo mássico, representados pela função ω na Equação 5.124, sendo muito mais importante o gradiente térmico no raio para o aumento do fluxo. Por isso podemos observar que à medida que a temperatura de entrada se aproxima da temperatura da parede (fria), ou seja, uma diminuição da temperatura de entrada, os gradientes térmicos diminuem e o transporte de massa é desfavorecido, ocorrendo menor formação de depósito. Essa simulação está de acordo com trabalhos experimentais realizados sob condições isotérmicas de escoamento de óleos parafínicos que não observam formação de depósito em tal condição de operação (LEIROZ, 2004)

6.4. Concepção e Implementação do Software

6.4.1. Concepção e Montagem do Simulador

Objetivando a integração das etapas do processo de simulação da precipitação da parafina no escoamento de óleo parafínicos em dutos, foi criada uma interface gráfica em ambiente MATLAB 7.0, concebida de forma a possibilitar uma fácil utilização pelo usuário e recursos que diminuam o tempo computacional. Como a interface foi criada em MATLAB 7.0, trata-se de uma linguagem interpretada, assim sua correta utilização necessita da instalação do mesmo.

As duas principais partes do programa consistem na caracterização da mistura de hidrocarbonetos, ainda nessa parte podendo ser realizadas simulações para cálculo de equilíbrio líquido – sólido, de acordo com modelo selecionado. Em uma segunda etapa que trata do escoamento, levando em conta parâmetros operacionais do processo de escoamento, que estão todos no sistema internacional de unidades, e o óleo previamente caracterizado. Os resultados gerados do processo de escoamento são armazenados e podem ser carregados posteriormente, assim como os dados referentes a qualquer mistura de hidrocarbonetos inserida no sistema.

Após a concepção e construção da arquitetura da interface, Figura 6.15, foram realizados testes com o objetivo de se verificar os resultados obtidos da simulação com o software confrontado com resultados da literatura, validando assim o acoplamento na interface gráfica.

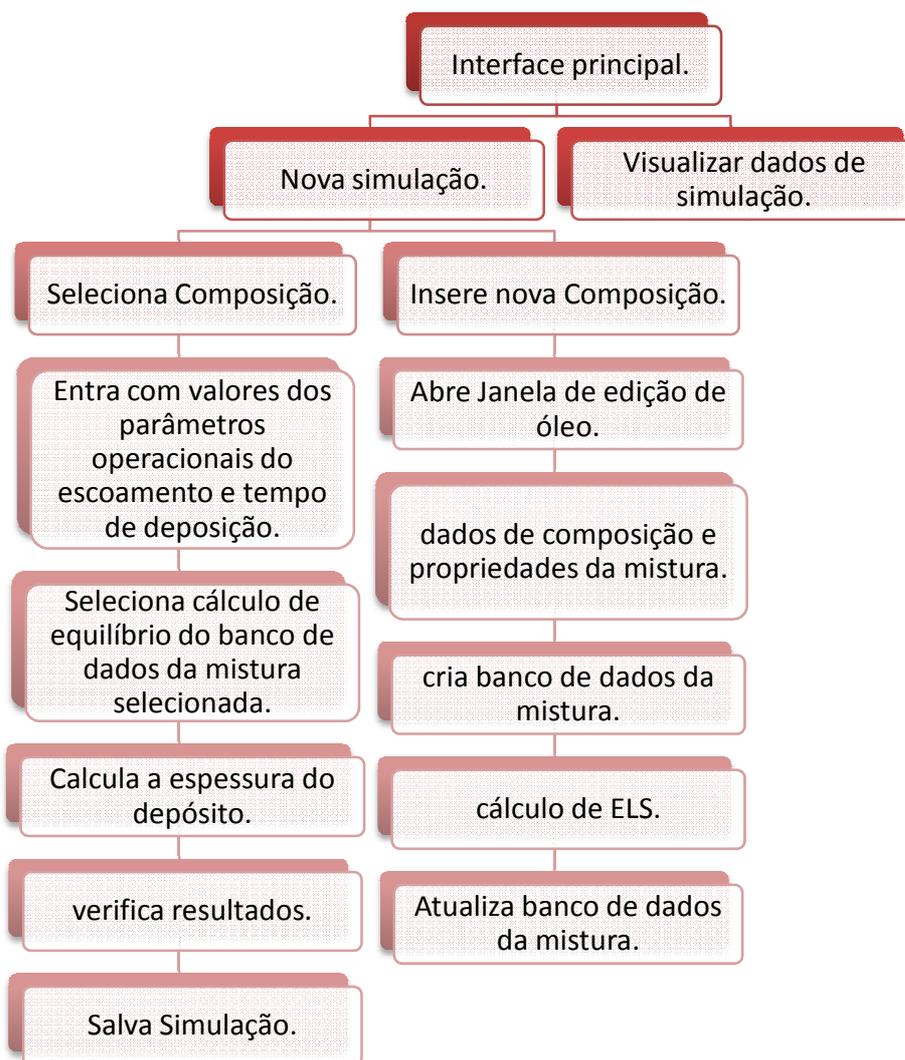


Figura 6.15. Diagrama de funcionalidade da interface desenvolvida.

6.4.2. Testes de Execução do Simulador

Os testes de execução do simulador foram divididos em duas etapas, sendo a primeira referente à caracterização da mistura de hidrocarbonetos, com respectivos cálculos de equilíbrio de fases e em uma segunda etapa a obtenção do perfil dinâmico de deposição.

Etapa 1: Caracterização do Óleo.

a) Editando uma mistura bicomponente:

Foram inseridos os dados de composição mássica de alimentação e componentes presentes que se encontram na Tabela 6.8.

Tabela 6.8. Dados de composição.

Componente	Fração mássica de alimentação
C15	0.85
C40	0.15

Extraído de Svendesen (1993).

Tanto como dados de parâmetros experimentais para o óleo, Tabela 6.9.

Tabela 6.9. Parâmetros experimentais.

Parâmetro	Valor
m	1
A (Pa.s)	1.056e-6
B (K)	3429.5
C_p (J/kg.K)	1920
k (W/m.K)	0.134
ρ_{ma} (kg/m ³)	855
ρ_{wa} (kg/m ³)	885
a_m (kg/m ³ .K)	-0.65
a_w (kg/m ³ .K)	-0.5

Extraído de Svendesen (1993).

Inserindo os dados na interface de edição de óleo, Figura 6.16, obtemos:

Edicao_Oleo

Panel: 3 Excluir Novo

Panel: Fração molar

Panel: svendsen

15 40

0.85 0.15

m	1	Rho_ma	855	Tr	293
A	1.056e-7	am	-0.65	Rho	866
B	3429.5	rho_wa	885	k	0.134
k	2.4e-12	aw	-0.5	Cp	1920

Adicionar Oleo

Figura 6.16. Janela de edição de mistura de hidrocarbonetos.

Após pressionar o Botão **Adicionar Óleo** o menu de exibição de resultados poderá ser usado para verificar os resultados da estimativa das propriedades termodinâmicas dos componentes puros e das propriedades da mistura, como mostra a Figura 6.17, abaixo.

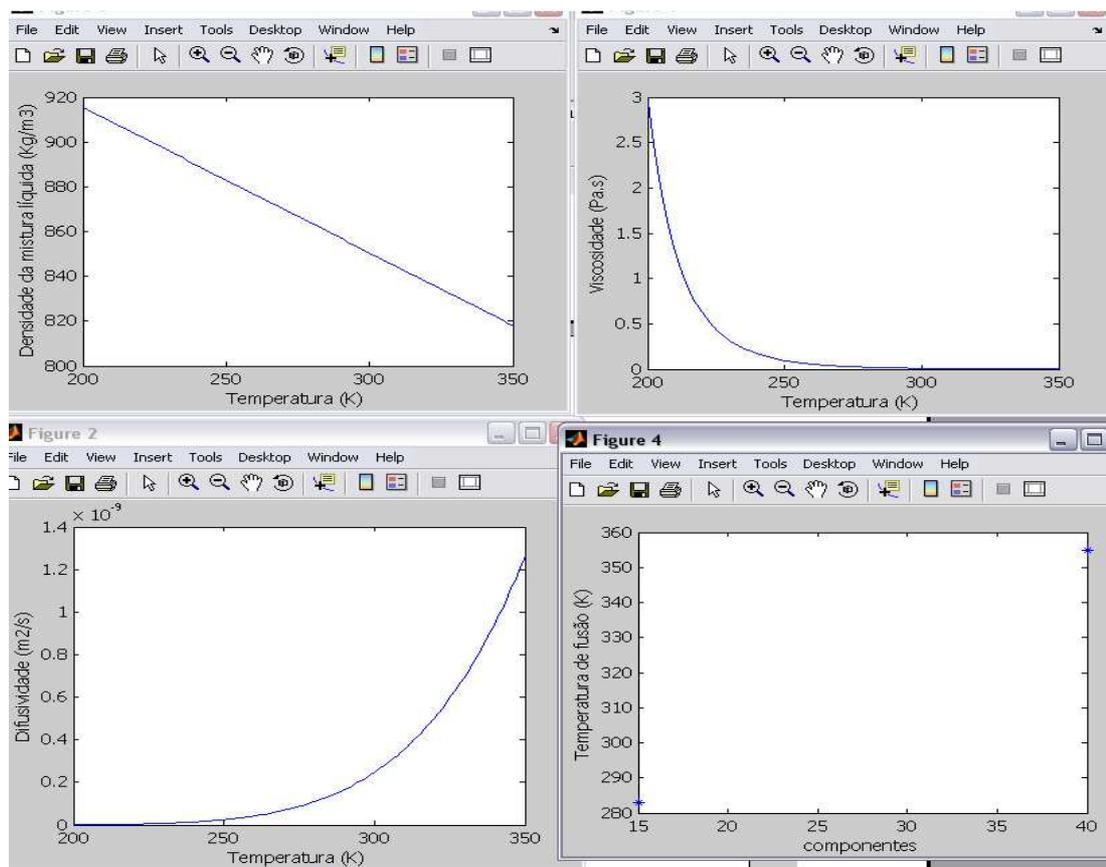


Figura 6.17. Resultado da estimativa de propriedades.

O próximo passo foi a realização do cálculo de equilíbrio de fases para uma faixa de temperatura condizente com a faixa de operação de transporte do mesmo. Os dados inseridos para teste de equilíbrio são vistos na Tabela 6.10, abaixo:

Tabela 6.10. Inserção de dados de equilíbrio.

Entrada	Valor
Temperatura	(285 a 310)
Nome	els1
n (n° de pontos)	20

Após a inserção dos dados da Tabela 6.8 a janela toma a seguinte configuração:

The screenshot shows the 'Edicao_Oleo' software interface with three main panels. The top-left panel has a dropdown menu set to '3' and buttons for 'Excluir' and 'Novo'. The top-right panel has a dropdown menu set to 'Tf'. The middle panel contains a text input field with 'svendsen', two rows of numerical inputs: '15 40' and '0.85 0.15', and a grid of property inputs: m (1), A (1.056e-7), B (3429.5), k (2.4e-12), Rho_ma (855), am (-0.65), rho_wa (885), aw (-0.5), Tr (293), Rho (866), k (0.134), and Cp (1920). A button 'Adicionar Oleo' is at the bottom right of this panel. The bottom panel features a large empty plot area with 'Limpar' and 'Novo' buttons below it. To the right of the plot are inputs for 'els1' (set to 'Solucao Ideal'), three numerical inputs (285, 310, 20), and 'Calcular' and 'Adicionar' buttons. Below these are 'Lx' and 'K' sections, each with a 'Spline' dropdown and a value of '3'. A 'Verificar Ajustes' button is at the bottom right of the entire interface.

Figura 6.18. Inserção de dados de equilíbrio de fases.

Após a inserção dos dados de entrada, pressionou-se o botão **Calcular**, para o programa realizar os cálculos de equilíbrio para mistura binária. Pressionou-se em seguida o botão **Verificar Ajuste** para se visualizar os resultados da simulação e permitir a melhor seleção de interpolação para ser usado pelo programa de deposição. Os resultados podem ser vistos na Figura 6.19.

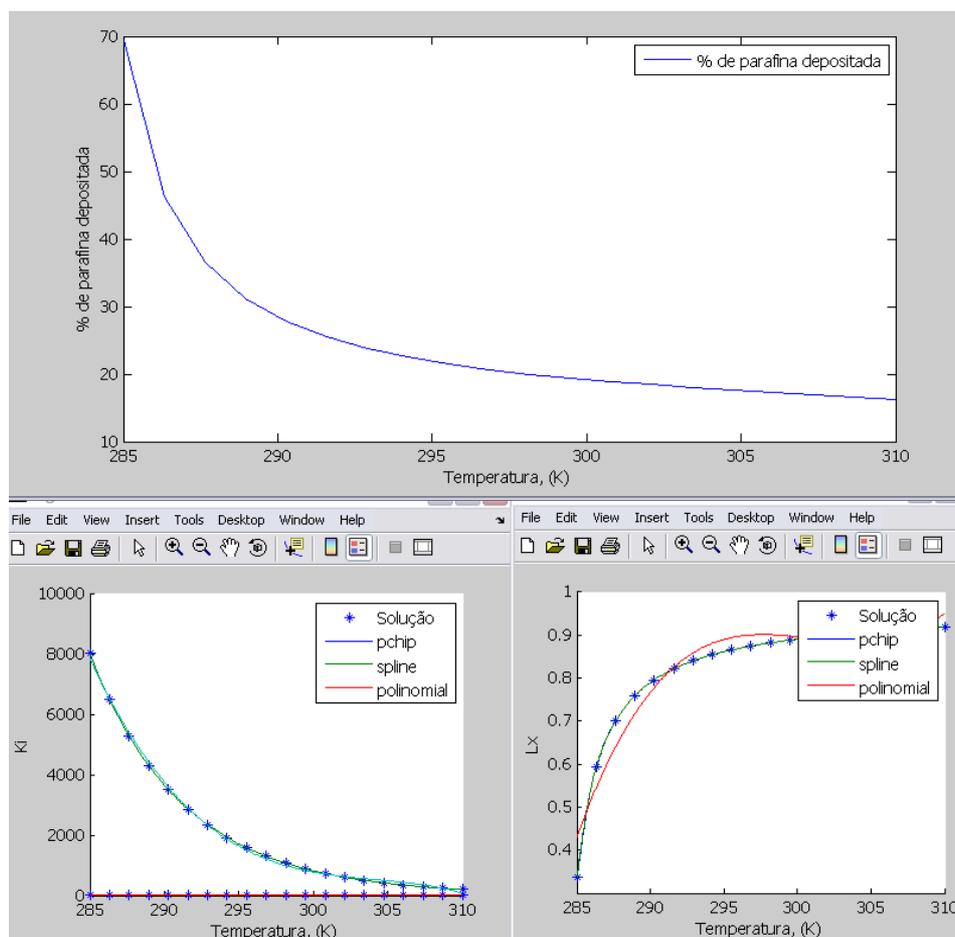


Figura 6.19. Resultados do cálculo de equilíbrio de fases.

De posse das informações dos gráficos mostrados na Figura 6.19, selecionou-se o tipo de interpolação mais conveniente para ser usado pelo programa principal, no caso do teste a interpolação preservativa. Feita a seleção pressionou-se o botão **Adicionar** e o cálculo de equilíbrio foi adicionado ao banco de dados interno do óleo, a caixa de listagem no canto esquerdo da janela é então atualizada mostrando o armazenamento do cálculo de equilíbrio, conforme Figura 6.20.

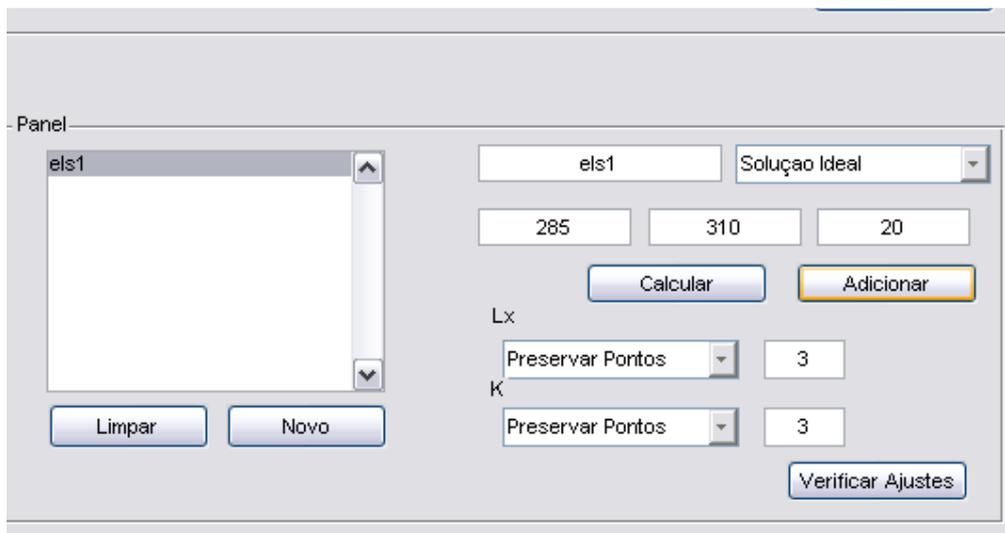


Figura 6.20.

Inserção de cálculo de equilíbrio de fases.

Os resultados obtidos da simulação computacional estão condizentes com o artigo de referência, que apresenta solução analítica para o problema (SVENDESEN 1993).

b) Editando mistura multicomponente:

Foi editada uma mistura multicomponente, cuja composição mássica de alimentação e os componentes presentes se encontram na Tabela 6.11.

Tabela 6.11. Dados de composição.

Componente	Fração mássica de alimentação
C10	0.6473
C20	0.1030
C21	0.0740
C22	0.0529
C23	0.0379
C24	0.0270
C25	0.0190
C26	0.0137
C27	0.0097
C28	0.0069
C29	0.0049
C30	0.0035

Extraído de Pauly et. al. (1998).

Os dados de parâmetros experimentais para o óleo podem ser vistos na Tabela 6.12. Esses dados não correspondem aos valores de parâmetros reais do referido óleo.

Tabela 6.12. Parâmetros experimentais.

Parâmetro	Valor
m	1
A (Pa.s)	1.056e-6
B (K)	3429.5
Cp (J/kg.K)	1920
k (W/m.K)	0.134
ρ_{ma} (kg/m ³)	855
ρ_{wa} (kg/m ³)	885
a_m (kg/m ³ .K)	-0.65
a_w (kg/m ³ .K)	-0.5

Extraído de svendesen (1993).

Inserindo os dados na interface de edição de óleo, Figura 6.20, obtemos:

The screenshot shows a software interface titled "Inserção de Composição". It contains several input fields and a button. The fields are organized as follows:

- Mixture name: `misturaA`
- Component indices: `[10 20 21 22 23 24 25 26 27 28 29 30]`
- Composition values: `[.6473 .103 .074 .053 .037 .027 .019 .014 .009 .007 .005 .0047]`
- Parameter `m`: `1`
- Parameter `A`: `1.056e-7`
- Parameter `B`: `3429.5`
- Parameter `k`: `2.4e-12`
- Parameter `Rho_ma`: `855`
- Parameter `am`: `-0.65`
- Parameter `rho_wa`: `885`
- Parameter `aw`: `-0.5`
- Parameter `Tr`: `293`
- Parameter `Rho`: `866`
- Parameter `k`: `0.134`
- Parameter `Cp`: `1920`

A button labeled "Adicionar Oleo" is located at the bottom right of the window.

Figura 6.21. Janela de edição de mistura de hidrocarbonetos.

Após o acionamento do Botão “**Adicionar Óleo**” o menu de exibição de resultados pôde ser usado para verificar os resultados da estimativa das propriedades termodinâmicas dos componentes puros e das propriedades da mistura, como mostra a Figura 6.22, abaixo.

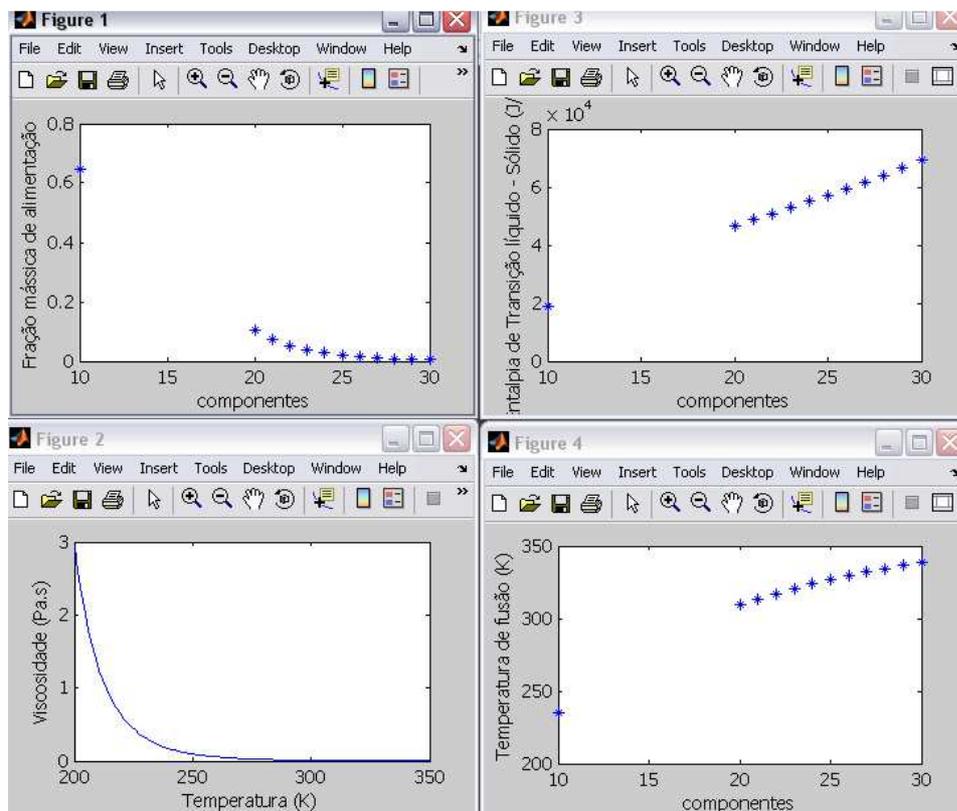


Figura 6.22. Resultado da estimativa de propriedades.

O próximo passo é a realização do cálculo de equilíbrio de fases para uma faixa de temperatura condizente com a faixa de operação de transporte do mesmo, se tratando agora de mistura multicomponente três modelos podem ser selecionados para o cálculo das frações de saturação das fases. Os dados inseridos para teste de equilíbrio são vistos na Tabela 6.13.

Tabela 6.13. Inserção de dados de equilíbrio.

Entrada	Valor
Temperatura	(285 a 310)
Nome	els1unifac.
Modelo	Solução Sólida (UNIFAC)
n (nº de pontos)	20

Após a inserção dos dados da Tabela 6.13, a janela toma a seguinte configuração:

The screenshot shows the 'ELS' software interface. On the left is a large empty text area with 'Limpar' and 'Novo' buttons below it. On the right, there are input fields for 'els1unifac' and a dropdown menu for 'Sol. Solida - UNIFAC'. Below these are three input fields containing the values '285', '310', and '20'. There are 'Calcular' and 'Adicionar' buttons. Further down, there are labels 'Lx' and 'K', each followed by a dropdown menu set to 'Spline' and a text input field containing the value '3'. At the bottom right is a 'Verificar Ajustes' button.

Figura 6.23. Inserção de dados de equilíbrio de fases.

Após a inserção dos dados de entrada, acionou-se o botão **Calcular**, para o programa realizar os cálculos de equilíbrio para mistura. Pressionou-se em seguida o botão **Verificar Ajuste** para se visualizar os resultados da simulação e permitir a melhor seleção de interpolação para ser usado pelo programa de deposição. Os resultados podem ser vistos na Figura 6.24.

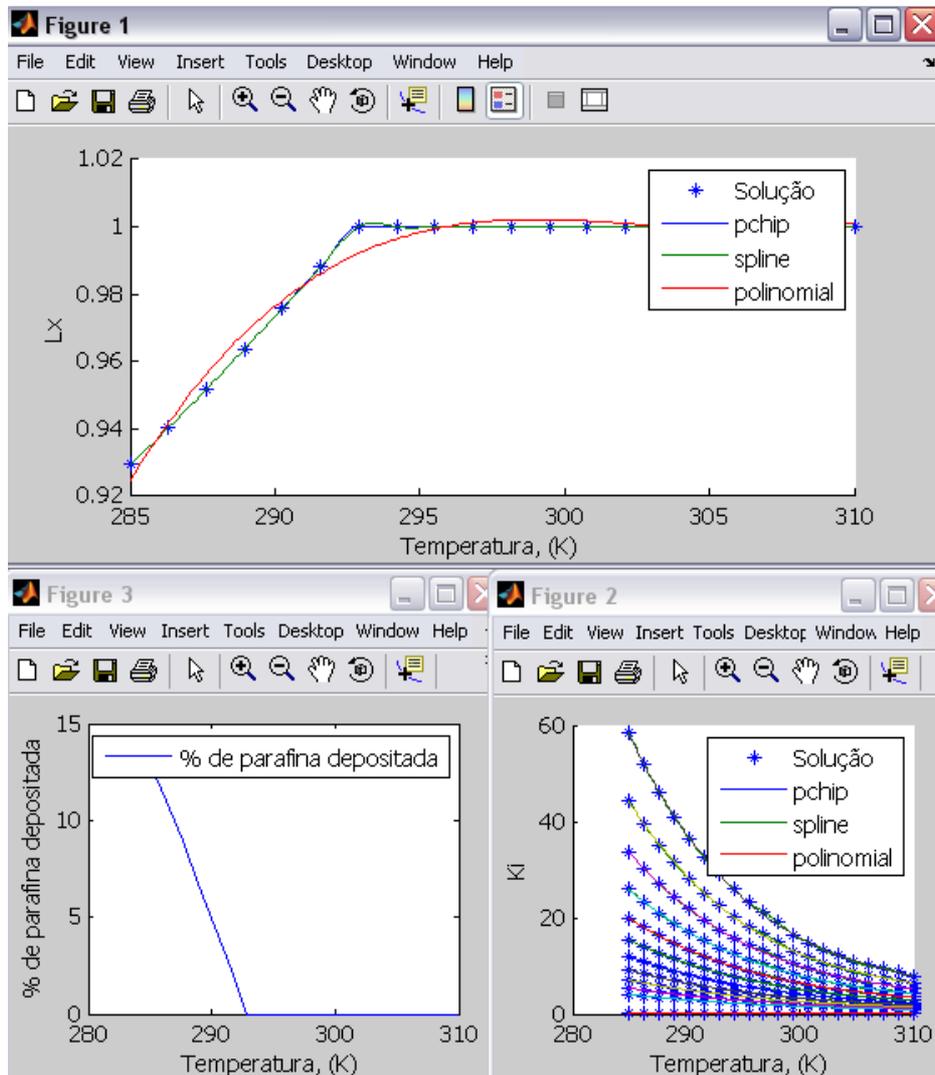


Figura 6.24. Resultados do cálculo de equilíbrio de fases.

De posse das informações dos gráficos mostrados na Figura 6.24, seleciona-se o tipo de interpolação mais conveniente para ser usado pelo programa principal. Feita a seleção pressionou-se o botão **Adicionar** e o cálculo de equilíbrio foi adicionado ao banco de dados interno do óleo, a caixa de listagem no canto esquerdo da janela foi então atualizada mostrando o armazenamento do cálculo de equilíbrio, conforme Figura 6.25.

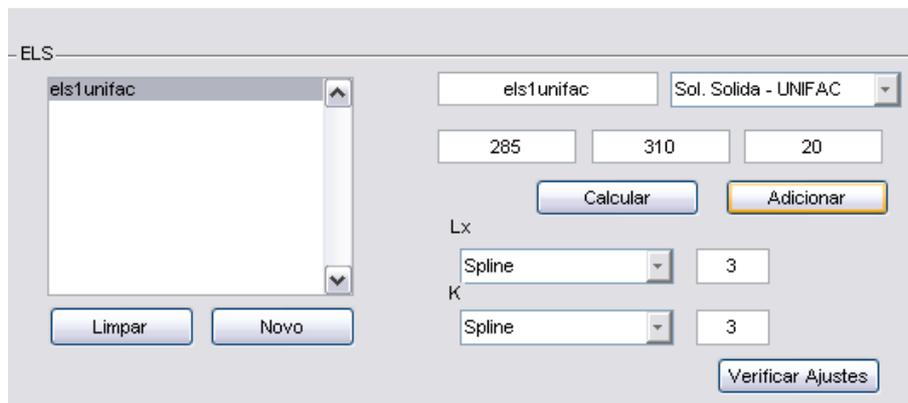


Figura 6.25. Inserção de cálculo de equilíbrio de fases.

Os resultados obtidos da simulação da mistura multicomponente estão bastante consistentes com o artigo de referência, (COUTINHO *et al.*, 2000), validando assim o cálculo do equilíbrio de fases multicomponente acoplado na interface.

Etapa 2: Processo de Deposição ao Longo do Tempo

O teste de execução do acoplamento das rotinas de simulação do processo de precipitação no escoamento utilizou as entradas que constam na Tabela 6.14.

Tabela 6.14. Parâmetros de entrada da simulação.

Parâmetro	Valor
Tempo de deposição (h)	150
Comprimento (m)	1,0
Raio inicial (m)	0,005
A_{η} (Pa.s)	$1,056 \times 10^{-5}$
B_{η} (K)	3429,5
Temperatura inicial (K)	303
Temperatura da parede interna (K)	278
Condutividade (W/m.K)	0,134
Capacidade calorífica (J/kg.K)	1,920

- a) **Transferência de energia:** os resultados do balanço de energia foram os mesmo já comentados na Seção 6.1, optou-se, no entanto, por uma visualização gráfica no desenvolvimento do programa com base em intensidades de cores, conforme mostra a Figura 6.26, que apresenta o perfil da matriz dinâmica de temperatura no tempo $t=0$.

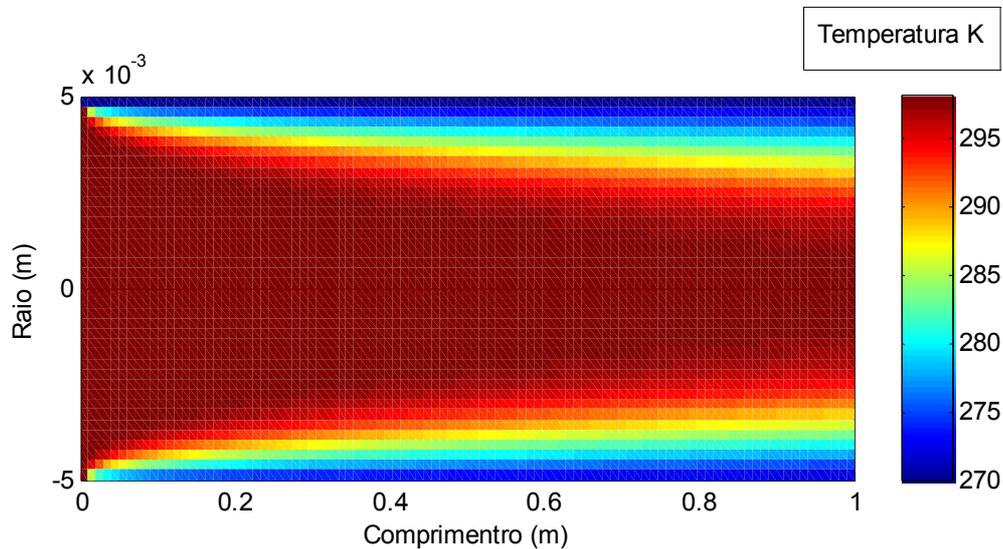


Figura 6.26. Perfil de Temperatura no instante inicial.

b) **Perfis dinâmicos de velocidade:** os perfis dinâmicos de velocidade ao longo da tubulação podem ser visualizados através de um filme gerado após a solução do problema, Figura 6.27, 6.28 e 6.29. As linhas da mesma cor representam locais com mesmo valor de velocidade axial, de velocidade nula, cor azul próxima a parede de depósito até vermelha, velocidade máxima no centro do duto, observa-se que a linha azul escura, velocidade nula, define também o contorno do depósito de parafina no interior da tubulação.

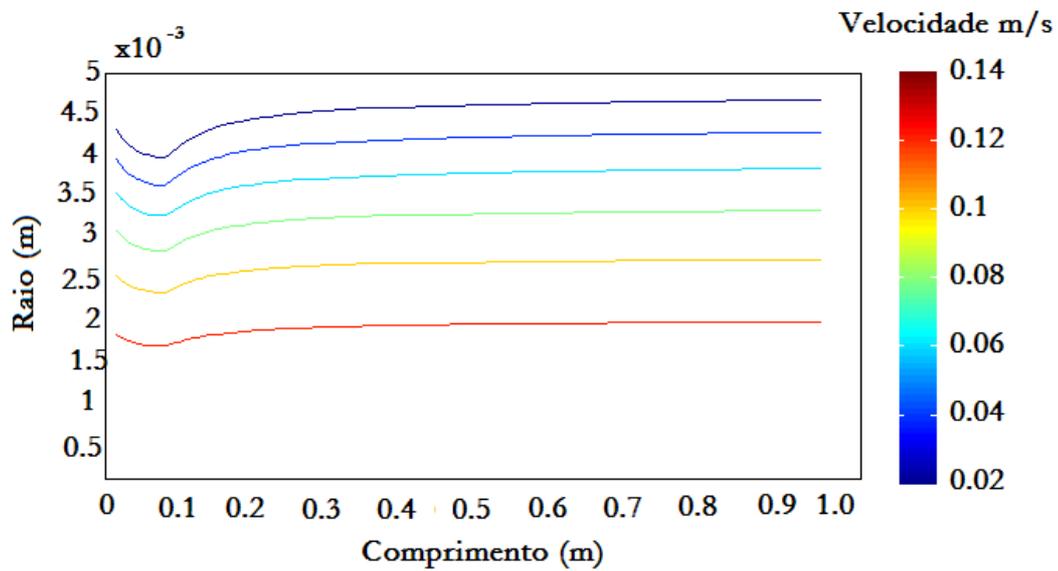


Figura 6.27. Contorno de velocidade em t=20 horas.

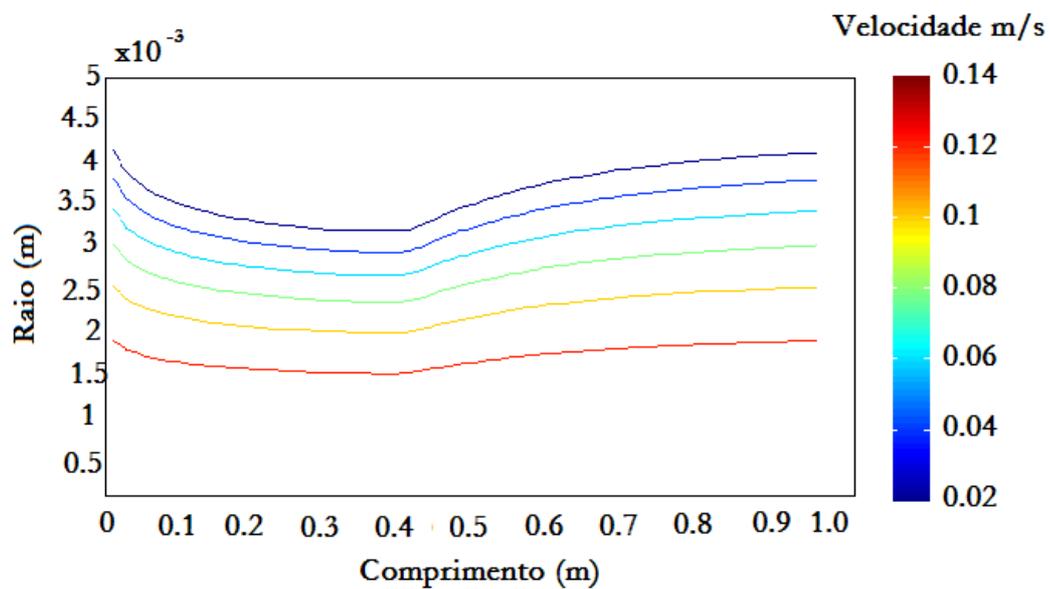


Figura 6.28. Contorno de velocidade em t=45 horas.

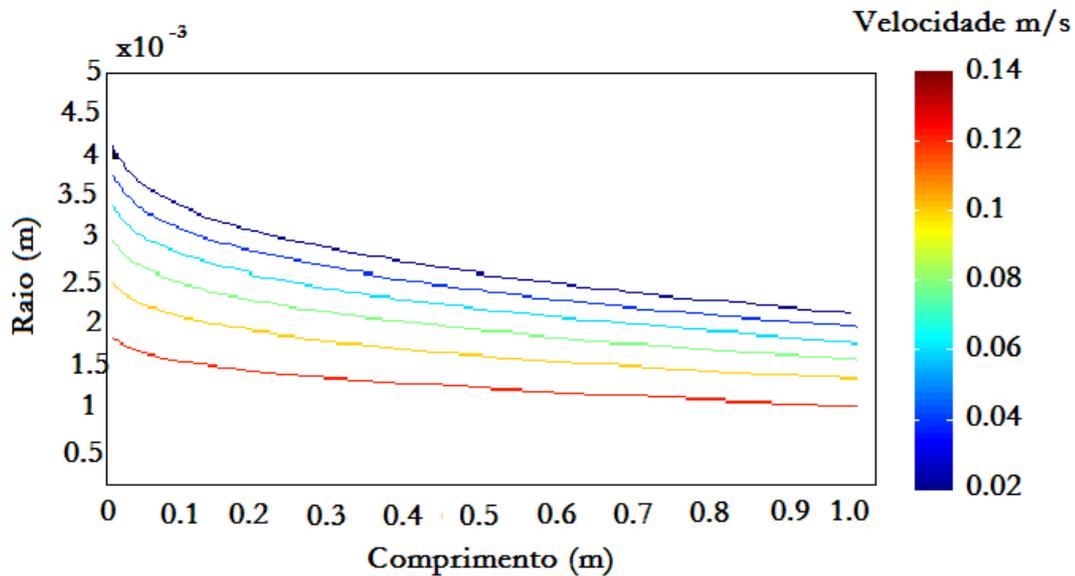


Figura 6.29. Contorno de velocidade em $t=150$ horas.

c) **Perfil de deposição:** optou-se por mostrar o perfil de deposição por meio de gráfico 2D de intensidade no ultimo tempo de deposição, pois a matriz dinâmica de depósito já pôde ser visualizada através do perfil de velocidade, já mencionado, a Figura 6.30 mostra um perfil com os dados da Tabela 6.12, para um tempo de 80 horas de deposição. A linha tracejada em vermelho na Figura 6.30 é o valor máximo de espessura obtido na simulação no trabalho de Svendsen (1993), cujos dados de entrada da simulação foram os mesmos.

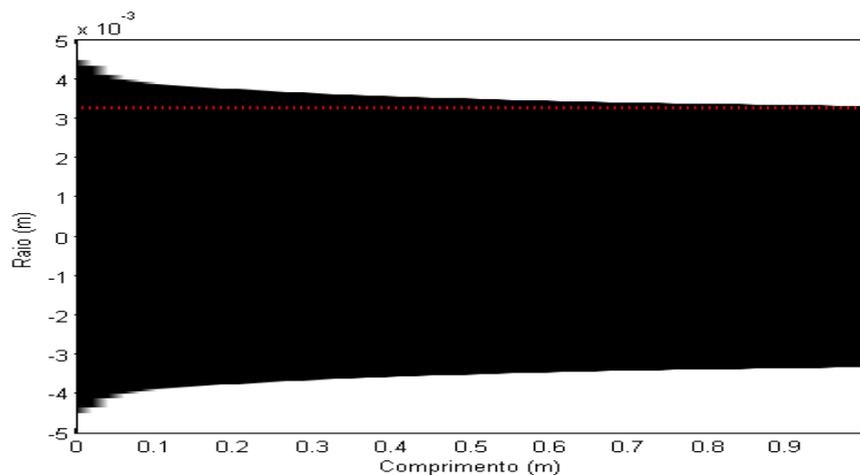


Figura 6.30. Perfil de deposição, 80 horas.

Conclusões e Perspectivas Futuras

Neste trabalho foi desenvolvida uma modelagem matemática do processo de precipitação de parafinas em escoamento de óleos parafínicos em dutos circulares em regime permanente. O trabalho foi direcionado de forma a produzir uma ferramenta computacional que possibilitasse a análise da formação de depósito, agregando vários modelos termodinâmicos de precipitação e rapidez nas simulações.

Na modelagem do processo de escoamento e obtenção dos perfis dinâmicos de deposição, resultados analíticos da equação de balanço de energia serviram de comparativo com a metodologia numérica adotada, método das linhas. Os resultados comparativos se mostraram bastante satisfatórios, como pode ser visto na seção 6.1.

Três modelos termodinâmicos de precipitação foram implementados. Todos os modelos foram comparados com resultados experimentais extraídos da literatura e também com outros modelos semelhantes já disponíveis. Os resultados apresentados na Tabela 6.5 mostram os bons resultados alcançados nesta etapa do trabalho. Destaca-se também a avaliação da influência dos modelos termodinâmicos no perfil final de deposição, realizada na seção 6.3.2.

Os resultados obtidos na simulação do processo formação de depósito, Figura 6.9, comprovaram as hipóteses assumidas na modelagem do processo. Com resultados experimentais bastante próximos dos simulados.

Todas as etapas obtiveram resultados positivos nas avaliações comparativas realizadas, quer seja com resultados analíticos, quer seja com dados experimentais extraídos da literatura, sendo assim optou-se por realizar estudos de casos hipotéticos para testar a modelagem frente a variações de certas condições de operação. Os resultados esperados foram observados nas simulações que testaram a influência da vazão de entrada do duto e a temperatura de entrada do óleo, seção 6.3.2. O que conferiu ao trabalho uma boa fundamentação teórica.

O produto final do trabalho consistiu em um software protótipo desenvolvido em ambiente MATLAB. O protótipo foi concebido com o propósito de integrar as etapas da simulação de forma mais eficiente possível. Para tanto, alternativas numéricas que possibilitaram a maior rapidez nas simulações foram adotadas. Os testes de execução do software obtiveram resultados muito bons, como pode ser visto na seção 6.4.2, Mostrando ser uma ferramenta bastante estável e rápida frente à complexidade do processo simulado.

Como proposta de trabalhos futuros os autores destacam:

- Efetuar a modelagem para o regime turbulento e considerando taxa de remoção de depósito;
- Estender a modelagem para outros tipos de misturas de hidrocarbonetos, não apenas parafínicos;
- Avaliar a metodologia quasi-estacionária frente uma totalmente transiente;
- Ampliar a biblioteca de modelos do protótipo quanto a: estimativa de propriedades, comportamento reológico e método numérico de solução da equação do balanço de energia;
- Implementar no protótipo ferramentas de análises de sensibilidades de forma automatizada.

Bibliografia

BIRD, R.B.; STEWART, W. E.; LIGHTFOOT, E. N., Transport Phenomena, 2nd Edition, **John Wiley & Sons**, 2001.

BURGER, E.D.; PERKINS, T. K.; STRIEGLER, J.H. Studies of Wax Deposition in the Trans Alaska Pipeline, **Journal of Petroleum Technology**, p.1057-1086, 1981.

BROWN, T.S.; NIESEN, V.G.; ERICKSON, D.D. Measurements and Prediction of the Kinetics of Paraffin Deposition, **SPE**, 26548, 1993.

CHEN, W.; ZHAO, Z. Thermodynamic Modeling of Wax Precipitation in Crude Oils, **Chinese J. Chem. Eng.**, v. 14(5), p. 685—689, 2006.

CORRERA, S.; FASANO, A.; FUSI, L.; PRIMICERIO, M. Modelling wax diffusion in crude oils: The cold finger device, **Applied Mathematical Modelling**, , 2006.

COUTINHO, J.A.P. KNUDSEN, K.; ANDERSEN, S.I.; STENBY, E.H. **Chem. Eng. Sci.**, v. 51, p. 3273, 1996.

COUTINHO, J.A.P. Predictive local composition models: NRTL and UNIQUAC and their application to model solid-liquid equilibrium of *n*-alkanes, **Fluid Phase Equilibria**, v. 158, p. 447-457, 1999.

CREEK, J.L.; LUND, H.J.; BRILL, J.P.; VOLK, M., Wax deposition in single phase flow. **Fluid Phase Equilibria**, v.159, p.801-811, 1999

DARINDON, J.L.; DAUPHIN, C.; COUTINHO, J.; BAYLÈRE, P.; POTIN-GAUTIER, M. Wax content measurements in partially frozen paraffinic systems, **Fluid Phase Equilibria**, v. 161, p. 135-151, 1999.

DING, J.; ZHANG, J.; LI, H.; ZHANG, F.; YANG, X. Flow Behavior of Daqing Waxy Crude Oil under Simulated Pipelining Conditions, **Energy & Fuels**, v. 20, p. 2531-2536, 2006.

ESMAEILZADEH, F.; FATHI KALJAH, J.; GHANAIE, E. Investigation of different activity coefficient models in thermodynamic modeling of wax precipitation, **Fluid Phase Equilibria**, v. 248, p. 7-18, 2006.

FIROOZABADI, A., Thermodynamics of Hydrocarbon Reservoirs, **Mcgraw Hill**, 1999

FLORY, P.J. **Principles of Polymer Chemistry**, Cornell University Press, New York, 1953.

KONTOGEORGIS, G.M.; TASSIOS, D.P., Critical constants and acentric factor for long-chain alkanes suitable for corresponding states applications. A critical review, **Chemical Engineering Journal**, v. 66, p. 35-49, 1997.

GRUNBERG, L.R.S.; NISSAN, A.H.: **Nature**, vol. 164, pg. 799, (1949)

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.

LEIROZ, A. T. **Estudo sobre a Deposição de Parafina em Linhas de Petróleo**, Tese de Doutorado, RJ, PUC-RIO, 2004.

MACCAIN, W. D. J.: The Properties of Petroleum Fluids, 2^o Edition, **PenWell**, 1990

MISRA, S.; BARUAH, S.; SINGH K. Prediction of Paraffin Problems in Crude Oil Production and Transportation: A review, **SPE**, v. 2818, 1995.

MUSTAFÁ, V.K.; SARACOGLU, O. Mathematical Modelling of Wax Deposition in Crude Oil Pipeline Systems, **SPE**, v. 64514, 2000.

NAZAR, A.R.S.; DABIR, B.; VAZIRI, H.; ISLAM, M.R. Experimental and Mathematical Modeling of Wax Deposition and Propagation in Pipes Transporting Crude Oil, **SPE**, v. 67328, p 1 - 11, 2001.

PAULY J.; DAUPHIN C.; DARINDON J.L. Liquid-Solid Equilibria in a decane + multi-paraffins system, **Fluid Phase Equilibria**, v. 149, p. 191-207, 1998.

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

POLING, B. E.; PRAUSNITZ, J. M. O'CONNELL, J. P., The Properties of Gases and Liquids, 5nd Edition, **McGraw-Hill**, 2000.

POLIMANN, P.; LOBBECKE, M.: UNIFAC activity coefficient derivatives, **ELSEVIER**, v. 10, p. 177-180, 1996.

REZA, D., FARZANEH, F. A thermodynamic model for wax deposition phenomena, **Fuel**, 2007.

RIBEIRO, F.S., SOUZA, M.P.R., BRAGA, S.L., Obstruction of pipeline due to paraffin deposition during the flow of crude oils, **Journal of Heat Mass Transfer**, v. 40, p. 4319-4328, 1997.

RIAZI, M. R.; AL-SAHHAF, T. Physical Properties of *n*-alkanes and *n*-alkylhydrocarbons: Application to Petroleum Mixtures, **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 34, p. 4145-4148, 1995.

SATRI, S.R.S.; RAO, K.K.: **Chem. Eng. J.**, vol. 50, p. 9-19, 1992.

SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M.: Introdução à termodinâmica da engenharia química, 5ª edição, LTC, 2000

SOUZA, A.T. Aplicação de Métodos de Otimização para o Cálculo do Equilíbrio Termodinâmico, UNICAMP, 2004.

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

UNGERER, P.; FAISSAT, B.; LEIBOVICI C.; ZHOU H., **Fluid Phase Equilibria**, v. 111, p. 287, 1995.

VINAY, G.; WACHS, A.; AGASSANT, J. Numerical simulation of weakly compressible Bingham flows: The restart of pipeline flows of waxy crude oils, **J. Non-Newtonian Fluid Mech.**, V. 136, p. 93–105, 2006.

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

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

Apêndice A

Método UNIFAC

O objetivo do método UNIFAC é calcular os coeficientes de atividade para uma mistura de n -alcanos carregadas no sistema.

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \quad (\text{Ap.1})$$

$$\ln \gamma_i^C = 1 + \delta_i + P_i + \phi_i(\Omega_i - P_i - 1) \quad (\text{Ap.2})$$

$$Q_k^i = Q_k \nu_k^i \quad (\text{Ap.3})$$

$$R_k^{(i)} = R_k \nu_k^{(i)} \quad (\text{Ap.4})$$

$$q_i = \sum_{k=1}^{N(i)} Q_k^{(i)} \quad (\text{Ap.5})$$

$$r_i = \sum_{k=1}^{N(i)} R_k^{(i)} \quad (\text{Ap.6})$$

$$Q = \sum_{i=1}^M x_i q_i \quad (\text{Ap.7})$$

$$R = \sum_{i=1}^M x_i r_i \quad (\text{Ap.8})$$

$$\omega_i = \frac{q_i}{Q} \quad (\text{Ap.9})$$

$$\rho_i = \frac{r_i}{R} \quad (\text{Ap.10})$$

$$\Omega_i = \ln(\omega_i) \quad (\text{Ap.11})$$

$$P_i = \ln(\rho_i) \quad (\text{Ap.12})$$

$$\delta_i = \rho_i(5Q - 1) \quad (\text{Ap.13})$$

$$\phi_i = 5q_i \quad (\text{Ap.14})$$

$$\ln(\gamma_i^R) = \sum_{k=1}^{N^{(i)}} Q_k^{(i)} \left[X_{in_k^{(i)}} - \Omega_i + \sum_{m=1}^N \frac{u_{imn^{(i)}}}{s_{im}} - \sum_{m=1}^N \frac{U_{mn^{(i)}}}{S_m} \right] \quad (\text{Ap.15})$$

$$\alpha_{mn} = \frac{a_{mn}}{T} \quad (\text{Ap.16})$$

$$\tau_{mn} = \exp(-\alpha_{mn}) \quad (\text{Ap.17})$$

$$Q_{m=n_k^{(i)}}^{(i)} = Q_k^{(i)} \quad (\text{Ap.18})$$

$$t_{imn} = Q_m^{(i)} \tau_{mn} \quad (\text{Ap.19})$$

$$u_{imn} = Q_m^{(i)} \tau_{mn} \quad (\text{Ap.20})$$

$$S_{in} = \sum_{k=1}^{N(i)} t_{in_k^{(i)n}} \quad (\text{Ap.21})$$

$$S_n = \sum_{i=1}^M x_i S_{in} \quad (\text{Ap.22})$$

$$U_{mn} = \sum_{i=1}^M x_i u_{imn} \quad (\text{Ap.23})$$

$$\mathfrak{S}_{in} = \frac{S_{in}}{S_n} \quad (\text{Ap.24})$$

$$X_{in} = \ln(\mathfrak{S}_{in}) \quad (\text{Ap.25})$$

Tabela Ap.1. Lista de Símbolos utilizados no Apêndice A.

Símbolo	Descrição
T	Temperatura
a_{mn}	Grupo UNIFAC de interação
M	Número de componentes na mistura
N	Número de grupos estruturais diferentes na molécula
$N^{(i)}$	Número de grupos estruturais diferentes na molécula do componente (i)
$n_k^{(i)}$	Posição do grupo estrutural k na molécula do componente i .
q_i	Área superficial relativa de Van der Waals do componente i .
Q_k	Parâmetro de Área superficial do grupo estrutural k .
r_i	Volume relativo de Van der Waals do componente i .
R_k	Parâmetro de volume do grupo estrutural k .
x	Fração molar da fase.
γ	Coefficiente de Atividade
$v_k^{(i)}$	Número de grupos estruturais do tipo k na molécula do componente i .
Sobrescritos	
C	Parte Combinatorial
R	Parte Residual
(i)	Componente
Subscritos	
i, j	Componente
k	Grupo estrutural
m, n	Grupo estrutural em diferentes moléculas

Apêndice B

Cálculo de Flash para o Equilíbrio Líquido-Sólido

Realizou-se o cálculo de FLASH para resolvendo a Equação 5.107, pelo método de Newton – Raphson.

$$F\left(\frac{S}{A}\right) = \sum_i \frac{z_i(K_i - 1)}{1 + \frac{S}{A}(K_i - 1)} \quad (\text{Bp.1})$$

$$\frac{dF\left(\frac{S}{A}\right)}{d\left(\frac{S}{A}\right)} = \sum_i \frac{-z_i(K_i - 1)^2}{\left(1 + \frac{S}{A}(K_i - 1)\right)^2} \quad (\text{Bp.2})$$

A constante de Equilíbrio pode é dada pela Equação 5.107, e as frações molares de saturação nas fases são dadas por:

$$x_i = \frac{z_i A}{K_i S + L} \quad (\text{Bp.3})$$

$$s_i = \frac{z_i A - x_i L}{S} \quad (\text{Bp.4})$$

$$A = S + L \quad (\text{Bp.5})$$

Apêndice C

pdepe e Método das Linhas

A Equação do balanço de energia resolvida no trabalho é classificada como uma equação parabólica, tratando-se de um problema de valor inicial. Sendo assim a toolbox do MATLAB *pdepe* de solução de equações diferenciais parciais pôde ser utilizada. Essa toolbox resolve problemas parabólicos e elípticos utilizando o método das linhas que consiste basicamente na discretização parcial, onde todas as coordenadas são discretizadas menos uma. No caso em questão a coordenada não discretizada foi a coordenada z da Equação 5.56 que corresponde ao eixo axial da tubulação. O resultado dessa discretização parcial é um sistema de equações diferenciais ordinária que no caso toolbox é resolvida pela função *ode15s* que utiliza métodos BDF (*Backward Differentiation Formula*) para integração do sistema de EDO's, que é uma função interna do MATLAB.

No caso de um escoamento em canal retangular assumindo que o termo difusivo na direção axial do canal é desprezível teremos:

$$\frac{v(y)}{\alpha} \frac{\partial T}{\partial x} = \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} \quad (\text{Cp.1})$$

As condições de contorno do problema podem ser dadas por:

$$x = 0 \quad T = T_0 \quad (\text{Cp.2})$$

$$y = 0 \quad \frac{\partial T}{\partial y} = 0 \quad (\text{Cp.3})$$

$$y = Y \quad T = T_1 \quad (\text{Cp.4})$$

A discretização parcial da Equação Cp1 seguindo metodologia do método das linhas fornece:

$$\frac{v(y_j)}{\alpha} \frac{dT_j}{dx} = \frac{T_{j+1} - 2T_j + T_{j-1}}{(\Delta y)^2} \quad (\text{Cp.5})$$

O sistema de equações diferenciais formado pela discretização acima é então resolvido pelo MATLAB que tem como principal vantagem a estabilidade frente ao método de Runge-Kutta, que por sua vez apresenta melhor aproximação numérica.

Anexo A

Guia de Utilização Interface Gráfica

A.1. Janela 1 (Simulação do escoamento)

O objetivo dessa interface é inserir os dados da simulação do escoamento, como temperatura de entrada, velocidade de entrada e seleção de mistura de hidrocarbonetos, os dados referentes à composição selecionada são carregados automaticamente.

A interface apresenta cinco botões de comando, sendo suas funcionalidades as seguintes:

Objeto – botão “Aplicar”

Tem como objetivo inserir os dados da interface no programa integrador das rotinas de balanço de energia e balanço de massa no escoamento, obtendo assim os perfis dinâmicos de velocidade e deposição, que são salvos em um arquivo temporário, disponíveis para visualização no *menu* “Resultados”.

Objeto – botão “Nova composição”

Tem como objetivo entrar na interface de edição de óleo, que será explicada em detalhes posteriormente. Serve também para se verificar os dados das misturas já inseridas no sistema.

Objeto – botão “Salvar”

Tem como objetivo salvar os resultados e parâmetros de entrada da simulação com o nome previamente inserido no campo “Identificador”, cujos dados já estão no arquivo temporário após a ação do botão “Aplicar”.

Objeto – botão “Excluir”

Tem como objetivo excluir os dados da simulação selecionada no campo “Simulações”.

The screenshot shows a software window titled "simulador" with a blue title bar. The main content area is titled "Simulação do Escoamento" and contains several sections:

- Simulações:** A dropdown menu showing "sim1" and an "Excluir" button.
- Identificador:** A text input field containing "Identificador".
- Parâmetros de Entrada:** A grid of input fields for simulation parameters:
 - Tempo: 3600
 - N passos: 60
 - Comprimento: 1
 - T0: 304
 - Tinf: 0.0
 - Oleo: svendsen (dropdown)
 - ELS: ELS (dropdown)
 - h: 0.0
 - Tw: 298
 - Velocidade: 0.14
 - delta_z: 0.01
 - Raio: 5e-3
 - delta_r: 0.00001
- Resultados:** A dropdown menu showing "Perfil de Temperatura".
- Buttons:** "Nova Composição", "Salvar", "Aplicar", and "Fechar".

Figura A.1. Interface de Simulação do Escoamento.

A.2. Janela 2 (Edição de óleo)

O objetivo dessa janela é excluir e editar composições de misturas de hidrocarbonetos com propriedades termodinâmicas dos seus componentes, propriedades físicas do óleo e criar uma lista com cálculos de flash no equilíbrio líquido – sólido da composição. Usadas pelo programa principal de precipitação.

A partir de dados de composição se calcula as propriedades termodinâmicas dos componentes puros e equilíbrio sólido-líquido, ELS, através de três modelos: solução ideal, fases multisólida (UNIFAC), solução sólida (UNIFAC). Permite o ajuste das constantes de equilíbrio dos componentes, K_i e número de mols da fase líquida pelo número de mols da mistura, Lx , que definem o cálculo de equilíbrio, através de ajuste polinomial, spline e cpchi (que mantém os dados usados na interpolação). Reúne em um único arquivo todas as propriedades da mistura de hidrocarbonetos que servirá como base para os cálculos de espessura e transferência de energia no escoamento no programa principal.

Objeto – botão “Adicionar Óleo.

Tem como objetivo inserir dados de composição da mistura tanto como calcular propriedades termodinâmicas essenciais dos óleos. Cria diretório próprio do óleo, que serve para alocar ELS (cálculos de equilíbrio de fases) referentes ao óleo. As variáveis calculadas são:

Objeto – botão “Calcular”

Tem como objetivo realizar os cálculos de equilíbrio de fases de acordo com modelo termodinâmico selecionado, salva dados em um arquivo auxiliar no diretório principal do programa.

Objeto – botão “Adicionar”

Tem como objetivo adicionar em um arquivo dentro do diretório do óleo, os dados referentes ao mesmo, inclusive o modelo termodinâmico já ajustado de acordo com a interpolação selecionada.

The interface is titled "Edicao_Oleo" and is divided into several functional areas:

- Oleos:** A dropdown menu currently shows "svendsen". Below it are "Excluir" and "Novo" buttons.
- Propiedades:** A dropdown menu currently shows "Propriedades".
- Inserção de Composição:**
 - A "Nome" text field.
 - Two input fields for composition data, containing "[15 40]" and "[.85 .15]".
 - A grid of property input fields:

m	1	Rho_ma	855	Tr	293
A	1.056e-7	am	-0.65	Rho	866
B	3429.5	rho_wa	885	k	0.134
k	2.4e-12	aw	-0.5	Cp	1920
 - An "Adicionar Oleo" button at the bottom right of this section.
- ELS:**
 - A large empty text area with "Limpar" and "Novo" buttons below it.
 - A dropdown menu set to "Solução Ideal".
 - Three input fields with values 270, 320, and 10.
 - "Calcular" and "Adicionar" buttons.
 - Two "Lx" and "K" dropdown menus, both set to "Spline" with a value of 3.
 - A "Verificar Ajustes" button at the bottom right of this section.
- Footer:** "Ajuda" and "Fechar" buttons.

Figura A.2. Interface de Caracterização do Óleo.

Anexo B

Estimativa de Propriedades Físicas

As avaliações das estimativas das propriedades com base em grupos de contribuição foram feitas para Mistura complexa e mistura simples que tinham parâmetros das correlações empíricas disponíveis na literatura, sendo estas:

- ❖ M1 (ver Tabela 6.1);
- ❖ M2 (ver Tabela 6.1).

As estimativas obtiveram erros percentuais altos chegando, em alguns casos, na ordem de 70 %, contudo constituem uma forma alternativa de avaliação qualitativa quando dados experimentais não estão disponíveis.

Tabela B.1. Densidade média da Mistura

Temperatura (K)	M1			M2		
	Correlação experimental	Estimativa com base em grupos de contribuição	Erro absoluto	Correlação experimental	Estimativa com base em grupos de contribuição	Erro absoluto
280	863,45	914,3228	50,87279	877,9335	1267,343	389,4097
282,2222	862,0056	913,4904	51,48489	875,8936	1265,343	389,4492
284,4444	860,5611	912,651	52,0899	873,8537	1263,323	389,4698
286,6667	859,1167	911,8044	52,68777	871,8137	1261,285	389,4714
288,8889	857,6722	910,9507	53,27843	869,7738	1259,227	389,4536
291,1111	856,2278	910,0896	53,86181	867,7339	1257,15	389,4164
293,3333	854,7833	909,2212	54,43784	865,694	1255,053	389,3593
295,5556	853,3389	908,3453	55,00645	863,6541	1252,936	389,2822
297,7778	851,8944	907,462	55,56758	861,6142	1250,799	389,1849
300	850,45	906,5712	56,12116	859,5743	1248,641	389,067

Erro percentual Médio	5,88%	30,94%
-----------------------	-------	--------

Unidade Kg/m³.

Tabela B.2. Viscosidade da Mistura

Temperatura (K)	M1			M2		
	Correlação experimental	Estimativa com base em grupos de contribuição	Erro absoluto	Correlação experimental	Estimativa com base em grupos de contribuição	Erro absoluto
280	0,022029	0,004709	0,01732	0,000684	0,001198	0,000514
282,2222	0,020004	0,004507	0,015497	0,000668	0,001165	0,000497
284,4444	0,018192	0,004316	0,013876	0,000654	0,001134	0,00048
286,6667	0,016569	0,004137	0,012431	0,00064	0,001104	0,000465
288,8889	0,015112	0,003969	0,011143	0,000626	0,001076	0,00045
291,1111	0,013803	0,00381	0,009993	0,000613	0,001048	0,000436
293,3333	0,012624	0,00366	0,008965	0,0006	0,001022	0,000422
295,5556	0,011562	0,003518	0,008044	0,000588	0,000997	0,000409
297,7778	0,010603	0,003384	0,007219	0,000576	0,000973	0,000397
300	0,009736	0,003257	0,006479	0,000565	0,00095	0,000385
Erro percentual Médio	72,87%			41,68%		

Unidade Pa.s.

Tabela B.3. Condutividade térmica da Mistura

Temperatura (K)	M1			M2		
	Correlação experimental	Estimativa com base em grupos de contribuição	Erro absoluto	Correlação experimental	Estimativa com base em grupos de contribuição	Erro absoluto
280	0,134	0,101541	0,032459	0,14884	0,120951	0,027889
282,2222	0,134	0,101644	0,032356	0,14884	0,121492	0,027348
284,4444	0,134	0,101748	0,032252	0,14884	0,122053	0,026787
286,6667	0,134	0,101854	0,032146	0,14884	0,122635	0,026205
288,8889	0,134	0,101961	0,032039	0,14884	0,12324	0,0256
291,1111	0,134	0,10207	0,03193	0,14884	0,123868	0,024972
293,3333	0,134	0,102181	0,031819	0,14884	0,124522	0,024318
295,5556	0,134	0,102293	0,031707	0,14884	0,125202	0,023638
297,7778	0,134	0,102407	0,031593	0,14884	0,125911	0,022929
300	0,134	0,102523	0,031477	0,14884	0,126651	0,022189
Erro percentual Médio	23,86%			16,92%		

Unidade W/m.K.

Tabela B.4. Difusividade da Cera na Parafina

Temperatura (K)	M1			M2		
	Correlação experimental	Estimativa com base em grupos de contribuição	Erro absoluto	Correlação experimental	Estimativa com base em grupos de contribuição	Erro absoluto
280	1,09E-10	4,77E-10	3,69E-10	3,51E-09	1,84E-09	1,67E-09
282,2222	1,2E-10	5E-10	3,8E-10	3,59E-09	1,9E-09	1,69E-09
284,4444	1,32E-10	5,23E-10	3,91E-10	3,67E-09	1,96E-09	1,71E-09
286,6667	1,45E-10	5,46E-10	4,01E-10	3,75E-09	2,03E-09	1,73E-09
288,8889	1,59E-10	5,7E-10	4,11E-10	3,83E-09	2,09E-09	1,74E-09
291,1111	1,74E-10	5,95E-10	4,21E-10	3,92E-09	2,15E-09	1,76E-09
293,3333	1,9E-10	6,21E-10	4,31E-10	4E-09	2,22E-09	1,78E-09
295,5556	2,08E-10	6,47E-10	4,39E-10	4,08E-09	2,29E-09	1,79E-09
297,7778	2,26E-10	6,74E-10	4,48E-10	4,17E-09	2,36E-09	1,81E-09
300	2,47E-10	7,02E-10	4,55E-10	4,25E-09	2,43E-09	1,82E-09
Erro percentual Médio	71,27%			45,23%		

Unidade m²/s.

Tabela B.5. Capacidade Calorífica da Mistura

Temperatura (K)	M1			M2		
	Correlação experimental	Estimativa com base em grupos de contribuição	Erro absoluto	Correlação experimental	Estimativa com base em grupos de contribuição	Erro absoluto
280	1920	553,8195	1366,18	1666,35	353,544	1312,806
282,2222	1920	555,7708	1364,229	1666,35	354,7978	1311,552
284,4444	1920	557,7397	1362,26	1666,35	356,0633	1310,287
286,6667	1920	559,7265	1360,274	1666,35	357,3404	1309,01
288,8889	1920	561,7309	1358,269	1666,35	358,6293	1307,721
291,1111	1920	563,7532	1356,247	1666,35	359,9298	1306,42
293,3333	1920	565,7932	1354,207	1666,35	361,242	1305,108
295,5556	1920	567,8509	1352,149	1666,35	362,5658	1303,784
297,7778	1920	569,9264	1350,074	1666,35	363,9014	1302,449
300	1920	572,0196	1347,98	1666,35	365,2486	1301,101
Erro percentual Médio	70,68%			78,41%		

Unidade J/Kg.K.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)