



SIMULAÇÃO DA PRECIPITAÇÃO DE PARAFINAS NO ESCOAMENTO BIFÁSICO UNIDIMENSIONAL

Maria Rosa Rocha Tenório Góes

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientadores: Argimiro Resendi Secchi
Frederico Wanderley Tavares

Rio de Janeiro

Fevereiro de 2018

SIMULAÇÃO DA PRECIPITAÇÃO DE PARAFINAS NO ESCOAMENTO
BIFÁSICO UNIDIMENSIONAL

Maria Rosa Rocha Tenório Góes

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO
ALBERTO LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE
ENGENHARIA (COPPE) DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE
JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A
OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA
QUÍMICA.

Examinada por:

Prof. Frederico Wanderley Tavares, D.Sc.

Prof. Argimiro Resende Secchi, D.Sc.

Prof. Paulo Couto, D.Sc.

Prof. Eduardo Rocha de Almeida Lima, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

FEVEREIRO DE 2018

Góes, Maria Rosa Rocha Tenório

Simulação da Precipitação de Parafinas no Escoamento Bifásico Unidimensional/Maria Rosa Rocha Tenório Góes.
– Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2018.

XXVI, 102 p.: il.; 29, 7cm.

Orientadores: Argimiro Resendi Secchi

Frederico Wanderley Tavares

Dissertação (mestrado) – UFRJ/COPPE/Programa de Engenharia Química, 2018.

Referências Bibliográficas: p. 93 – 99.

1. Escoamento. 2. Parafinas. 3. Precipitação. I. Secchi, Argimiro Resendi *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

*Ao meu pai, Pedro Paulo
Tenório Góes (in memoriam).*

Agradecimentos

Gostaria de agradecer, primeiramente, a Deus pelo dom da vida, pois com a ajuda e os ensinamentos dele posso seguir em buscar dos meus sonhos. À minha mãe, minha maior referência de ser humano e profissional, palavras não conseguem expressar o que eu sinto por ela. Ao meu pai, que me guia do céu. Gostaria de agradecer, especialmente, ao meu sobrinho, o "Dão", pelo amor que ele fez florescer dentro da minha família. Aos meus irmãos, Maria Paula e Francisco, pelo laço de sangue. Às minhas avós, Marina e Divaneth (*in memoriam*). Gostaria de agradecer também às minhas madrinhas, Tia Maister e Clarissa, pela amizade e pelos conselhos.

Os meus primeiros passos na vida acadêmica foram dados na UNIT/SE, onde me formei em Engenharia de Petróleo. Agradeço aos Profs. Elayne, Elton e Dariva pelos ensinamentos transmitidos. Aos amigos que fiz: Lucas (Bê), Milson, Belle, Cliff, Talita e Débora.

Gostaria de agradecer aos integrantes da família "The Black Sheep" que foi construída durante o intercâmbio: Vinicius, Caio, Gabriel, Wlisses, Raiza e Nathalia.

Aos meus amigos de Maceió, eu gostaria de agradecê-los por compreender a minha ausência e não deixar que a distância enfraqueça nossa amizade.

Em especial, gostaria de agradecer aos professores que me orientaram durante o desenvolvimento deste trabalho: Prof. Argimiro e Prof. Fred Tavares. A minha gratidão será eterna por todo o conhecimento adquirido e por despertar em mim uma capacidade de aprendizado que jamais imaginei ter e pelo exemplo de profissionais.

Gostaria de agradecer a ajuda do Rodrigo D'Imperio, Vinícius Menez e Thamires Guedes que foi essencial na realização deste trabalho.

Por fim, sou imensamente grata a todas as pessoas que ajudaram direta ou indiretamente na concretização deste trabalho.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

SIMULAÇÃO DA PRECIPITAÇÃO DE PARAFINAS NO ESCOAMENTO BIFÁSICO UNIDIMENSIONAL

Maria Rosa Rocha Tenório Góes

Fevereiro/2018

Orientadores: Argimiro Resendi Secchi
Frederico Wanderley Tavares

Programa: Engenharia Química

A precipitação de parafinas pode causar a obstrução da linha de produção gerando perdas econômicas significativas. Reservatórios de petróleo, especialmente em áreas marítimas, são encontrados em condições extremas de temperatura e pressão. Durante o escoamento do fluido dentro das linhas de produção, a temperatura do mesmo tende a cair devido à transferência de calor para a vizinhança e mudança de fase (vaporização) fazendo com que as parafinas se precipitem e se depositem nas paredes dos dutos. Dentro deste contexto, este trabalho utiliza o modelo Multisólido para calcular a TIAC (temperature inicial de aparecimento de cristais) de um fluido com composição conhecida e o modelo Drift-Flux de escoamento bifásico para localizar onde o mesmo pode precipitar dentro da linha de produção. Uma mistura parafínica com quatro componentes foi utilizada nas simulações. No caso do óleo morto, foi observado que o efeito da pressão pode ser desprezado no cálculo da TIAC. Analisando o efeito da composição do fluido, quanto maior a quantidade de compostos leves (CH_4 e CO_2) na mistura, menor será a TIAC, à pressão constante. Para dois diferentes casos, calculou-se o ponto em que o fluido irá começar a depositar parafinas nas paredes dos dutos. Também foi desenvolvido um algoritmo para determinar a temperatura mínima à montante da linha de produção para que não ocorra precipitação de parafinas ao longo da linha de produção.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

STEADY-STATE SIMULATION OF WAX PRECIPITATION IN TWO-PHASE FLOW

Maria Rosa Rocha Tenório Góes

February/2018

Advisors: Argimiro Resendi Secchi
Frederico Wanderley Tavares

Department: Chemical Engineering

Wax precipitation may lead to obstruction of pipelines generating significant economic losses. Petroleum reservoirs, especially in sea areas present extreme conditions of temperature and pressure. During production, the fluid flow inside the pipeline, the temperature of the fluid tends to decrease due to the heat transfer to its neighborhood and phase change (vaporization) leading to wax precipitation and deposition of paraffins on the pipe wall. Within this context, here the Multi-Solid Model was used to calculate the WAT (wax appearance temperature) of a fluid with known composition and the Drift-Flux Model of two-phase fluid flow was used to find the point where it may precipitate inside the pipeline. A paraffinic mixture with four compounds was used in the simulations. It was observed that the effect of pressure can be considered negligible on WAT calculation, for the studied case. Analyzing the effect of the fluid composition, the more content of light compounds (CH_4 e CO_2) in the mixture, the lower will be the WAT, at constant pressure. For two different cases, it was found the point inside the pipeline where the fluid began to deposit solid particles on the pipe wall. Also, it was developed an algorithm to calculate the minimum temperature at the beginning of the pipeline to avoid the wax precipitation along the pipeline.

Sumário

| | |
|--|-----------|
| Agradecimentos | v |
| Lista de Figuras | xi |
| Lista de Tabelas | xiii |
| Lista de Símbolos | xv |
| Lista de Abreviaturas | xxvi |
| 1 Introdução | 1 |
| 1.1 Motivação | 1 |
| 1.2 Objetivos | 4 |
| 2 Revisão Bibliográfica | 6 |
| 2.1 Equilíbrio Líquido-Sólido | 6 |
| 2.2 Modelos de Precipitação de Parafinas | 11 |
| 2.2.1 Modelo de Única Solução Sólida | 11 |
| 2.2.2 Modelo Multisólido | 21 |
| 2.2.3 Modelo de Múltiplas Soluções Sólidas | 27 |
| 2.3 Escoamento Bifásico Unidimensional | 31 |
| 3 Metodologia | 34 |
| 3.1 Modelo Drift-Flux | 34 |

| | | |
|----------|---|-----------|
| 3.1.1 | Parâmetros do Modelo <i>Drift-Flux</i> | 35 |
| 3.1.2 | Sistema Algébrico-Diferencial | 38 |
| 3.2 | Propriedades Termodinâmicas | 40 |
| 3.2.1 | Equilíbrio Líquido-Vapor | 40 |
| 3.2.2 | Entalpia e Entropia | 47 |
| 3.3 | Transferência de Calor | 48 |
| 3.4 | Cálculo das Propriedades Físicas | 51 |
| 3.4.1 | Fase Líquida | 51 |
| 3.4.1.1 | Massa específica | 51 |
| 3.4.1.2 | Viscosidade | 54 |
| 3.4.1.3 | Tensão Superficial | 56 |
| 3.4.2 | Fase Vapor | 56 |
| 3.4.2.1 | Massa específica | 56 |
| 3.4.2.2 | Viscosidade | 56 |
| 3.4.3 | Pseudo-componentes | 57 |
| 3.4.3.1 | Temperatura Crítica (KESLER e LEE, 1976) | 57 |
| 3.4.3.2 | Pressão Crítica (KESLER e LEE, 1976) | 58 |
| 3.4.3.3 | Volume Crítico (RIAZI e DAUBERT, 1980) | 58 |
| 3.4.3.4 | Fator Acêntrico (KESLER e LEE, 1976) | 58 |
| 3.4.3.5 | Volume característico (HANKINSON e THOMSON, 1979) | 59 |
| 3.4.3.6 | Parachor (WEINAUG e KATZ, 1943) | 60 |
| 3.5 | Campo de Produção de Petróleo <i>Offshore</i> | 60 |
| 3.6 | Algoritmos para o Cálculo de T_0 e Verificação da Precipitação de Parafinas ao Longo do Escoamento em Linhas de Produção | 62 |
| 4 | Resultados e Discussões | 66 |
| 4.1 | Verificação do Comportamento do Modelo <i>Drift-Flux</i> | 66 |

| | | |
|----------|---|------------|
| 4.2 | Validação do Modelo de Precipitação de Parafinas | 70 |
| 4.3 | Escoamento Bifásico Unidimensional | 78 |
| 4.4 | Efeito da Composição Global dos Componentes e Pressão do Sistema na TIAC | 81 |
| 4.5 | Verificação da Precipitação de Parafinas ao Longo do Escoamento . . | 84 |
| 5 | Conclusões | 91 |
| 5.1 | Sugestões para Trabalhos Futuros | 92 |
| | Referências Bibliográficas | 93 |
| A | Propriedades físicas dos componentes puros | 100 |

Lista de Figuras

| | | |
|-----|--|----|
| 1.1 | Precipitação de Parafinas. Fonte: www.spe.org/jpt | 3 |
| 2.1 | Diagrama para o cálculo do potencial químico do componente i puro na fase sólida. em que T_i^f e P_i^f são temperatura e pressão de fusão do componente i , respectivamente. Adaptado de FIROOZABADI (1999). | 7 |
| 2.2 | Modelo de Única Solução Sólida usados em trabalhos citados anteriormente (COUTINHO <i>et al.</i> , 1995; HANSEN <i>et al.</i> , 1988; PEDERSEN <i>et al.</i> , 1991; SVENDSEN, 1993; WON, 1986, 1989). Modificado de LIRA-GALEANA <i>et al.</i> (1996) | 21 |
| 2.3 | Modelo Multisólido. Modificado de LIRA-GALEANA <i>et al.</i> (1996). | 23 |
| 2.4 | Regimes de Escoamento previsto em Escoamentos Verticais. Modificado de ORKISZEWSKI (1967). | 32 |
| 3.1 | Descrição do Cálculo de <i>Flash</i> (P, T). | 46 |
| 3.2 | Tubulação cilíndrica com isolamento. | 50 |
| 3.3 | Campo fictício de produção de petróleo em um poço marítimo. Modificado de NEMOTO <i>et al.</i> (2010). | 61 |
| 3.4 | Procedimento para o cálculo da condição inicial para a temperatura tal que não ocorra precipitação de parafinas durante o escoamento do fluido. | 64 |
| 3.5 | Procedimento para verificar em que ponto dos dutos irá ocorrer a precipitação de parafinas caso as condições iniciais (T_0 e P_0) favoreçam esse fenômeno. | 65 |
| 4.1 | Perfis axiais de temperatura. | 68 |
| 4.2 | Perfil axial de temperatura. | 69 |

| | | |
|------|---|----|
| 4.3 | Comparação entre os resultados encontrados por DAUPHIN <i>et al.</i> (1999) e este trabalho desconsiderando o Fator de Poyting com pressão igual a 1 bar. | 72 |
| 4.4 | Comparação entre os resultados encontrados por RONNINGSEN <i>et al.</i> (1997) e este trabalho considerando o Fator de Poyting com pressão igual a 420 bar. | 75 |
| 4.5 | Comparação entre os resultados encontrados por DARIDON <i>et al.</i> (2001) e este trabalho considerando o Fator de Poyting. | 77 |
| 4.6 | Perfis axiais de (a) pressão e (b) temperatura. | 79 |
| 4.7 | Perfis axiais de (a) densidade e (b) velocidade da mistura. | 79 |
| 4.8 | Perfil axial da fração mássica vaporizada. | 80 |
| 4.9 | Cálculo da TIAC em função da pressão para os casos 1, 2, 3, 4 e 5. | 81 |
| 4.10 | Cálculo da TIAC em função da pressão para os casos 1, 2, 3, 4 e 5 sem e com o Fator de Poyting. | 83 |
| 4.11 | Cálculo da TIAC em função da pressão para os casos 1, 2, 3, 4 e 5 sem e com o Fator de Poyting. | 84 |
| 4.12 | Cálculo da TIAC ao longo do escoamento bifásico. | 85 |
| 4.13 | Cálculo da TIAC ao longo do escoamento bifásico. | 85 |
| 4.14 | Escoamento bifásico sem precipitação de parafinas. | 86 |
| 4.15 | Escoamento bifásico sem precipitação de parafinas. | 87 |
| 4.16 | Perfis axiais de velocidade da mistura. | 87 |
| 4.17 | Escoamento bifásico sem precipitação de parafinas. | 88 |
| 4.18 | Perfis axiais de velocidade da mistura. | 89 |
| 4.19 | Perfis axiais de (a) pressão e (b) fração mássica vaporizada. | 89 |

Lista de Tabelas

| | | |
|------|--|----|
| 2.1 | Coeficientes da Equação 2.64 | 24 |
| 2.2 | Coeficientes das Equações 2.66 | 24 |
| 2.3 | Coeficientes das Equações 2.67 | 24 |
| 2.4 | Modelos de precipitação de parafinas | 30 |
| 3.1 | Parâmetros da equação de PR. | 42 |
| 3.2 | Parâmetros da equação de SRK. | 43 |
| 3.3 | k_{ij} entre CO_2 e hidrocarbonetos, bem como, N_2 e hidrocarbonetos. | 44 |
| 3.4 | Propriedades físicas dos componentes puros. | 51 |
| 3.5 | Valores dos parâmetros | 52 |
| 3.6 | Valores dos parâmetros. | 55 |
| 3.7 | Valores dos parâmetros usados no cálculo do volume característico do pseudo-componente. | 59 |
| 3.8 | Propriedades do material dos dutos. | 60 |
| 3.9 | Dimensões das tubulações. | 61 |
| 3.10 | Inclinação dos dutos. | 61 |
| 4.1 | Composição global da mistura disponível em NEMOTO <i>et al.</i> (2010). | 67 |
| 4.2 | Composição global dos componentes da mistura disponível em DAUPHIN <i>et al.</i> (1999). | 71 |
| 4.3 | Massas molares dos óleos (em g/mol). | 72 |
| 4.4 | Composição global da mistura ("Oil 10") disponível em RONNINGSEN <i>et al.</i> (1997). | 74 |

| | | |
|------|---|-----|
| 4.5 | Composição global da mistura ("Oil 11") disponível em RONNING-SEN <i>et al.</i> (1997). | 74 |
| 4.6 | Massa molar e massa específica dos pseudocomponentes. | 75 |
| 4.7 | Massas molares dos óleos (em g/mol) | 75 |
| 4.8 | Composição global da mistura disponível em DARIDON <i>et al.</i> (2001). 77 | |
| 4.9 | Composição global dos componentes. | 78 |
| 4.10 | Dados operacionais. | 78 |
| 4.11 | Composição global dos componentes para os casos 1, 2, 3, 4 e 5. . . . | 81 |
| 4.12 | Dados operacionais. | 84 |
| 4.13 | Dados operacionais. | 86 |
| 4.14 | Dados operacionais. | 88 |
| A.1 | Propriedades físicas dos componentes puros. | 101 |
| A.2 | Continuação da Tabela A.1. | 102 |

Lista de Símbolos

| | |
|-------------------------|---|
| $(P_c)_{C+}$ | Pressão crítica do pseudo-componente [Pa], p. 58 |
| $(T_b)_{C+}$ | Temperatura de ebulição normal do pseudo-componente [K], p. 57 |
| $(T_c)_{C+}$ | Temperatura crítica do pseudo-componente [K], p. 57 |
| $(V_c)_{C+}$ | Volume crítico do pseudo-componente [m^3/mol], p. 58 |
| $(P_{ch})_{C+}$ | Parachor do pseudo-componente [-], p. 60 |
| A° | Energia de Helmholtz no estado de referência [J/mol], p. 47 |
| A_i | Área da superfície interna interna [m^2], p. 50 |
| C_0 | Parâmetro de distribuição [-], p. 35 |
| C_1, C_2, C_3 e C_4 | Variáveis necessárias para o cálculo dos parâmetros do Modelo Drift-Flux [-], p. 37 |
| C_N | Número de átomos de carbono [-], p. 16 |
| $C_{o,1}$ | Variável adimensional [-], p. 36 |
| D_m | Constante de difusividade [m^2/s], p. 18 |
| D_{int} | Diâmetro da superfície interna [m], p. 51 |
| D_{int} | Diâmetro interno do duto [m], p. 36 |
| F_{mw} | Perda friccional de pressão [$kg/(m^2 s^2)$], p. 34 |
| Fr_{sg} | Número de Froude [-], p. 36 |
| G^V | Fluxo mássico da fase vapor [$kg/(m^2 s)$], p. 68 |
| G^k | Fluxo mássico da fase k [$kg/(m^2 s)$], p. 68 |

| | |
|---------------------------------|--|
| H^o | Entalpia no estado de referência [J/mol], p. 47 |
| K_i^{SL} | Coefficiente de equilíbrio líquido-sólido [-], p. 12 |
| K_i^{VL} | Coefficiente de equilíbrio líquido-vapor [-], p. 12 |
| $K_{inicial\ i}$ | Estimativa inicial da constante de equilíbrio líquido-vapor [-], p. 40 |
| L_L | Número de mols da fase líquida em 1 mol da composição à montante da tubulação [-], p. 18 |
| L_S | Número de mols da fase sólido em 1 mol da composição à montante da tubulação [-], p. 18 |
| MM_{C+} | Massa molar do pseudo-componente [kg/kmol], p. 58 |
| M_i | Parâmetro relacionado ao tamanho da molécula [-], p. 16 |
| M_w | Massa de sólido depositada nas paredes da tubulação [kg], p. 20 |
| N | Número de componentes que estão na mistura [-], p. 21 |
| N_S | Número de fases sólidas [-], p. 21 |
| P_0 | Pressão à montante da linha de produção [bar], p. 60 |
| P_e | Pressão à jusante da linha de produção [bar], p. 60 |
| P_i^f | Pressão de fusão do componente i [Pa], p. 7 |
| P_i^f | Pressão de referência [Pa], p. 26 |
| $P_{a,i}$ | Número Parachor de cada componente i que está disponível em QUAYLE (1953) [-], p. 56 |
| P_{ci} | Pressão crítica do componente i [bar], p. 24 |
| P_{cm} | Pressão crítica da mistura [Pa], p. 52 |
| $P_{rm}^{(1)}$ e $P_{rm}^{(0)}$ | Parâmetros utilizados para o cálculo da densidade da mistura na fase líquida [-], p. 54 |
| P_{sm} | Pressão de vapor da mistura [Pa], p. 52 |
| R_{cond} | Resistência térmica de um material por condução [$(K\ m)/W$], p. 49 |

| | |
|-------------|---|
| R_{conv} | Resistência térmica de um fluido para a convecção radial [(K m)/W], p. 50 |
| R_{total} | Resistência térmica total [(K m)/W], p. 50 |
| Re_{tp} | Número de Reynolds da mistura [-], p. 36 |
| SG | Gravidade específica do pseudo-componente [kg/m ³], p. 57 |
| S^o | Entropia no estado de referência [J/(mol K)], p. 47 |
| T_0 | Temperatura à montante da linha de produção [K], p. 60 |
| T_1 | Temperatura das superfície 1 [K], p. 49 |
| T_2 | Temperatura das superfície 2 [K], p. 49 |
| T_e | Temperatura à jusante da linha de produção [K], p. 60 |
| T_i^f | Temperatura de fusão do componente i [K], p. 7 |
| T_i^{tr} | Temperatura de transição do componente i na fase sólida [K], p. 10 |
| T_{ci} | Temperatura crítica do componente i [K], p. 40 |
| T_{ci} | Temperatura crítica do componente i [bar], p. 24 |
| T_{cm} | Temperatura crítica da mistura [K], p. 53 |
| T_{rm} | Temperatura reduzida da mistura [-], p. 52 |
| T_{viz} | Temperatura da vizinhança [K], p. 48 |
| U_{calor} | Coefficiente global de transferência de calor [W/(m ² K)], p. 48 |
| V_i^o | Volume característico de COSTALD do componente i [-], p. 53 |
| V_j^o | Volume característico de COSTALD do componente j [-], p. 53 |
| V_m^o | Volume característico da mistura [-], p. 52 |
| V_{sat_m} | Volume de saturação da mistura líquida [m ³ /mol], p. 52 |
| W^L | Vazão mássica da fase líquida [kg/s], p. 69 |
| W^V | Vazão mássica da fase vapor [kg/s], p. 69 |
| X | Qualidade do escoamento bifásico [-], p. 36 |

| | |
|-------------------------|---|
| Z | Compressibilidade (variável adimensional) [-], p. 44 |
| Z^L | Compressibilidade da fase líquida [-], p. 44 |
| Z^V | Compressibilidade da fase vapor [-], p. 44 |
| $\Delta\mu$ | Varição do potencial químico do componente i [J/mol], p. 6 |
| ΔC_{Pi} | Varição da calor específico do componente i [$J/(kg K)$], p. 8 |
| Δg | Varição da energia livre de Gibbs entre os estados líquido e sólido [cal/mol], p. 14 |
| Δh_i^V | Entalpia de vaporização do componente i [cal/mol], p. 13 |
| Δh_i | Varição da entalpia molar do componente i [J/mol], p. 6 |
| Δh_i^f | Entalpia molar de fusão do componente i [J/mol], p. 8 |
| Δh_i^f | Entalpia de fusão [cal/mol], p. 22 |
| Δh_i^f | Entalpia de fusão do componente i [cal/mol], p. 12 |
| Δh_i^{tr} | Varição de entalpia de transição do componente i na fase sólida [J/mol], p. 10 |
| $\Delta h_{WON i}$ | Calor de fusão calculado através da correlação proposta por WON (1986) [cal/mol], p. 17 |
| Δs_i | Varição da entropia molar do componente i [$J/(mol K)$], p. 6 |
| Δv_i | Varição do volume molar do componente i [m^3/mol], p. 8 |
| Γ^V | Taxa de transferência de massa volumétrica entre as fases [$kg/(m^2 s)$], p. 34 |
| α | Difusividade térmica do fluido [m^2/s], p. 19 |
| α | ângulo em cada ponto da catenária em relação ao eixo das abscissas [graus], p. 62 |
| α^v | Fração de vazios [-], p. 34 |
| α_1 e α_2 | Parâmetros para o cálculo da capacidade calorífica (PEDERSEN <i>et al.</i> , 1991) [$cal/(g K)$], p. 17 |
| α_t | Coefficiente de expansão térmica da mistura à temperatura constante [K^{-1}], p. 18 |

| | |
|-----------------------|--|
| \bar{M} | Média da variável M_i [-], p. 16 |
| $\bar{\delta}^\alpha$ | Parâmetro de solubilidade médio da fase α [(cal/mL) ^{0,5}], p. 12 |
| β | Fração vaporizada [-], p. 40 |
| β_{BG} | Fração de fluxo volumétrico da fase vapor [-], p. 36 |
| β_{novo} | Fração vaporizada da mistura [-], p. 41 |
| β_{velho} | Estimativa inicial da fração vaporizada da mistura [-], p. 41 |
| χ_{aj} | Parâmetro de interação entre as moléculas a e j que estão na fase líquida [-], p. 14 |
| χ_{ij} | Parâmetro de interação entre as moléculas i e j que estão na fase líquida [-], p. 14 |
| δ_i | Parâmetro de solubilidade do componente i na fase α [(cal/mL) ^{0,5}], p. 12 |
| δ_i^L | Parâmetro de solubilidade do componente i na fase líquida [(cal/mL) ^{0,5}], p. 13 |
| δ_i^S | Parâmetro de solubilidade do componente i na fase sólida [(cal/mL) ^{0,5}], p. 13 |
| \dot{Q}_w | Fluxo de transferência de calor [W/m ²], p. 48 |
| \dot{Q}_{tw} | Taxa total de troca de calor com a mistura bifásica [W/(m ³)], p. 34 |
| \dot{q}_w | Taxa de transferência de calor [W], p. 49 |
| $\dot{q}_{w\ conv}$ | Taxa de transferência de calor por convecção [W], p. 49 |
| ϵ_i | Parâmetro de viscosidade da mistura do componente i [-], p. 55 |
| γ_i^A | Coefficiente de atividade calculado através do Modelo Flory-Huggins [-], p. 15 |
| γ_i^L | Coefficiente de atividade do componente i na fase líquida [-], p. 12 |
| γ_i^R | Coefficiente de atividade calculado através do Modelo Modificado da Solução Regular [-], p. 15 |

| | |
|---|---|
| γ_i^S | Coeficiente de atividade do componente i na fase sólida [-], p. 12 |
| γ_i^α | Coeficiente de atividade do componente i na fase α [-], p. 12 |
| $\hat{\alpha}$ e $\hat{\beta}$ | Parâmetros utilizados para o cálculo da densidade da mistura na fase líquida [-], p. 54 |
| $\hat{a}, \hat{b}, \hat{d}, \hat{f}, \hat{g}, \hat{h}, \hat{j}$ e \hat{k} | Parâmetros da equação para o cálculo da densidade da fase líquida [-], p. 52 |
| \hat{v}_v^{des} | Velocidade de deslizamento unidimensional [m/s], p. 34 |
| λ_{ij} | Energia de interação entre os componentes i e i, p. 29 |
| λ_{ij} | Energia de interação entre os componentes i e j, p. 29 |
| $\langle j \rangle$ | Velocidade superficial da mistura [m/s], p. 35 |
| $\langle \hat{v}_v^{des} \rangle_\alpha$ | Velocidade de deslizamento média ponderada pela fração de vazios [m/s], p. 35 |
| μ_i^L | Potencial químico do componente i na fase líquida [J/mol], p. 9 |
| μ_i^S | Potencial químico do componente i na fase sólida [J/mol], p. 9 |
| $\mu_{i\text{ puro}}^L$ | Potencial químico do componente i puro na fase líquida [J/mol], p. 6 |
| $\mu_{i\text{ puro}}^S$ | Potencial químico do componente i puro na fase sólida [J/mol], p. 6 |
| $\mu_{i\text{ puro}}^L$ | Potencial químico do componente i puro na fase líquida [J/mol], p. 9 |
| $\mu_{i\text{ puro}}^S$ | Potencial químico do componente i puro na fase sólida [J/mol], p. 9 |
| μ_{oL} | Viscosidade da mistura líquida à pressão atmosférica [kg/(m s)], p. 55 |
| μ_{oi} | Viscosidade do componente i à pressão atmosférica [kg/(m s)], p. 55 |
| ω | Variável adimensional [-], p. 18 |

| | |
|------------------------------|--|
| ω_i | Fator acêntrico do componente i [-], p. 40 |
| ω_i | Fator acêntrico do componente i [-], p. 25 |
| ϕ_i^L | Coefficiente de fugacidade do componente i na fase líquida [-], p. 12 |
| ϕ_i^V | Coefficiente de fugacidade do componente i na fase vapor [-], p. 12 |
| ϕ_i^α | Fração volumétrica do componente i na fase α [-], p. 12 |
| ρ^L | Massa específica da fase líquida [kg/m^3], p. 34 |
| ρ^V | Massa específica da fase vapor [kg/m^3], p. 34 |
| ρ_m | Massa específica da mistura [kg/m^3], p. 18 |
| ρ_r^L | Densidade reduzida da mistura na fase líquida [-], p. 55 |
| $\rho_{\acute{a}gua}$ | Massa específica a água à 60°F [kg/m^3], p. 1 |
| $\rho_{\acute{o}leo}$ | Massa específica do líquido à 60°F [kg/m^3], p. 1 |
| ρ_{ma} | Massa específica do fluido determinada experimentalmente [kg/m^3], p. 19 |
| σ_i | Variável adimensional [-], p. 18 |
| θ_{SL} | razão entre o número de mols da fases líquido e sólida em 1 mol da composição à montante da tubulação [-], p. 18 |
| ε | Parâmetro usado na função de regularização [-], p. 39 |
| ε_K | Tolerância em função da constante da constante de equilíbrio [-], p. 41 |
| ε_β | Tolerância absoluta [-], p. 41 |
| ε_i | Variável adimensional [-], p. 18 |
| ζ_a^L | Número de carbonos do componente a na fase líquida [-], p. 14 |
| ζ_i^L | Número de carbonos do componente i na fase líquida [-], p. 14 |
| a_0, a_1, a_2, a_3 e a_4 | Parâmetros para o cálculo da viscosidade da fase líquida [-], p. 55 |

| | |
|--|---|
| a_b, b_b, c_b e θ_b | Parâmetros para o cálculo da temperatura crítica do componente i (RIAZI e AL-SAHHAF, 1995) [-], p. 24 |
| a_{br}, b_{br}, c_{br} e θ_{br} | Parâmetros para o cálculo da temperatura crítica do componente i (RIAZI e AL-SAHHAF, 1995) [-], p. 24 |
| a_{mist}, b_{mist} e a_{ij} | Parâmetros da mistura na fase alfa [-], p. 43 |
| arg | Escalar usado na função de regularização [-], p. 39 |
| $b_i, a_i, \alpha_i, u_1, u_2$ e a_c | Parâmetros da EOS [-], p. 42 |
| c_P | Calor específico da mistura [$J/(kg K)$], p. 19 |
| c_{Pi}^L | Calor específico do componente i na fase líquida [$J/(kg K)$], p. 8 |
| c_{Pi}^S | Calor específico do componente i na fase sólida [$J/(kg K)$], p. 7 |
| d_{i25}^L | Densidade da fase líquida do componente i à $25^\circ C$ [g/mL], p. 13 |
| e | Rugosidade da parede do duto [m], p. 36 |
| f_i^L | Fugacidade do componente i na fase líquida [Pa], p. 9 |
| $f_i^L(P, T, x_i^L)$ | Fugacidade do componente i na fase líquida dados P, T e x_i^L [Pa], p. 21 |
| f_i^S | Fugacidade do componente i na fase sólida [Pa], p. 9 |
| f_i^V | Fugacidade do componente i na fase vapor, p. 11 |
| f_i^V | Fugacidade do componente i na fase vapor [Pa], p. 12 |
| $f_{i\text{puro}}^L$ | Fugacidade do componente i puro na fase líquida [Pa], p. 9 |
| $f_{i\text{puro}}^S$ | Fugacidade do componente i puro na fase sólida [Pa], p. 9 |
| $f_{i\text{puro}}^S(P, T)$ | Fugacidade do componente i puro na fase sólida dados P e T [Pa], p. 21 |
| f_{tp} | Fator de fricção de Fanning [-], p. 36 |
| f_{wi}, Ω_o, u_1 e u_2 | Parâmetros da EOS [-], p. 42 |
| h^L | Entalpia molar da fase líquida [J/mol], p. 34 |

| | |
|-------------------------|--|
| h^V | Entalpia molar da fase vapor [J/mol], p. 34 |
| h^m | Entalpia molar da mistura [J/mol], p. 34 |
| h_{viz} | Coefficiente convectivo da vizinhança da tubulação, p. 49 |
| j | Fluxo de massa radial [$kg/(s m^2)$], p. 18 |
| \dot{j}_i | Fluxo de massa axial do componente i [$kg/(s m^2)$], p. 20 |
| k | Condutividade térmica do fluido [$W/(m K)$], p. 19 |
| k_i | Condutividade térmica do isolamento [$W/(m K)$], p. 50 |
| k_t | Condutividade térmica do material do tubo [$W/(m K)$], p. 50 |
| k_{ij} | Parâmetro de interação binária [-], p. 43 |
| q_h | Termo de calor associado com a transição das fases líquida e sólida [$J/(s m^3)$], p. 19 |
| r_1 | Raio da superfície 1 [m], p. 49 |
| r_2 | Raio da superfície 2 [m], p. 49 |
| r_i, r_j, q_j e q_i | Parâmetro estrutural do Modelo UNIQUAC [-], p. 29 |
| r_t | Raio externo do tubo [m], p. 50 |
| r_w | Raio interno do tubo [m], p. 50 |
| r_w | raio interno da tubulação [m], p. 20 |
| r_i | Raio externo do pipe mais a espessura do isolamento [m], p. 50 |
| t | Variável temporal [s], p. 20 |
| v_i^L | Volume molar do componente i na fase líquida [mL/mol], p. 13 |
| v_i^S | Volume molar do componente i na fase sólida [mL/mol], p. 13 |
| v_a^L | Volume molar do componente a na fase líquida [mL/mol], p. 14 |
| v_i^L | Volume molar do componente i na fase líquida [m^3/mol], p. 8 |
| v_i^S | Volume molar do componente i na fase sólida [m^3/mol], p. 7 |

| | |
|--------------------|--|
| v_i^α | Volume molar do componente i na fase α [cal/mol], p. 13 |
| v_i^α | Volume molar do componente i na fase α [mL/mol], p. 12 |
| v_j^L | Volume molar do componente j na fase líquida [mL/mol], p. 14 |
| v_j^α | Volume molar do componente j na fase α [cal/mol], p. 13 |
| v_k^L | Volume molar do componente k na fase líquida [mL/mol], p. 14 |
| w_i | Fração mássica do componente i à montante da tubulação [-], p. 18 |
| w_{SRK_m} | Fator acêntrico da mistura [-], p. 52 |
| w_{si} | Fração mássica do componente i precipitado na mistura [-], p. 19 |
| w_{ti} | Fração mássica do componente i na fase sólida [-], p. 19 |
| x | Ponto do eixo das abscissas onde termina o riser 1 [m], p. 62 |
| x_i^L | Fração molar do componente i na fase líquida [-], p. 9 |
| x_i^S | Fração molar do componente i na fase sólida [-], p. 9 |
| x_i^V | Fração molar do componente i na fase vapor [-], p. 12 |
| x_i^α | Fração molar do componente i na fase α [-], p. 13 |
| x_j^α | Fração molar do componente j na fase α [-], p. 13 |
| y | Ponto do eixo das ordenadas onde termina o riser 1 [m], p. 62 |
| z_1, z_2 e z_3 | Parâmetros para o cálculo do volume característico do pseudo-componente [-], p. 59 |
| z_i | Composição global do componente i [-], p. 40 |
| $K_{i_{novo}}$ | Estimativa para a constante de equilíbrio líquido-vapor [-], p. 41 |
| MM_i | Massa molar do componente i [g/mol], p. 13 |
| Z_{RAm} | Fator de compressibilidade da mistura [-], p. 52 |
| ϵ_m | Parâmetro de viscosidade de mistura na fase líquida [-], p. 55 |

| | |
|----------|---|
| A, B e C | Parâmetros para o cálculo da pressão crítica do componente i (RIAZI e AL-SAHHAF, 1995) [-], p. 24 |
| A | Energia de Helmholtz [J/mol], p. 47 |
| H | Entalpia molar [J/mol], p. 47 |
| L | Comprimento do tubo [m], p. 49 |
| La | Variável da Laplace [-], p. 37 |
| P | Pressão do sistema [Pa], p. 7 |
| R | Constante dos gases reais [<i>cal/(mol K)</i>], p. 12 |
| R | Constante universal dos gases reais [<i>J/(mol K)</i>], p. 9 |
| S | Entropia [<i>J/(mol K)</i>], p. 47 |
| T | Temperatura do sistema [K], p. 6 |
| a | Parâmetro da catenária [-], p. 62 |
| k | condutividade térmica do tubo [<i>W/(m K)</i>], p. 49 |
| r | Distância radial [m], p. 18 |
| r | Raio do tubo [m], p. 49 |
| z | Distância da entrada do duto [m], p. 19 |

Lista de Abreviaturas

| | |
|-------|---|
| A | Aromáticas, p. 24 |
| BDF | Backward Differentiation Formula, p. 38 |
| EDOs | Equações Diferenciais Ordinárias, p. 38 |
| EDP | Equação diferencial parcial, p. 19 |
| ELS | Equilíbrio líquido-sólido, p. 6 |
| EOS | <i>Equation of state</i> , p. 12, 42 |
| N | Naftênicas, p. 24 |
| PIG | <i>Pipeline Inspection Gauge</i> , p. 3 |
| PNA | Parafinas-Naftas-Aromáticos, p. 23 |
| PR | Peng-Robinson, p. 25 |
| P | Parafínicas, p. 24 |
| TIAC | temperatura inicial de aparecimento de cristais, p. 2 |
| WAT | <i>Wax appearance temperature</i> , p. 2 |
| DAE's | <i>Differential-Algebraic Equation</i> , p. 35 |

Capítulo 1

Introdução

Este capítulo apresenta os motivos que levaram ao desenvolvimento deste documento. A última seção deste capítulo expõe os objetivos deste trabalho e detalha a estrutura deste documento.

1.1 Motivação

O petróleo é basicamente uma mistura de hidrocarbonetos que podem ser encontrados nos estados líquido, gasoso e sólido dependendo das condições de temperatura e pressão em que o mesmo se encontra. Este composto pode ser classificado de acordo com seu grau API. Esta escala arbitrária foi criada pela *American Institute of Petroleum* levando em consideração a densidade do óleo. Quanto mais alto o valor dentro desta escala, mais leve será o óleo. De acordo com PAN *et al.* (1997), óleos leves com °API em torno de 45 têm o ponto de aparecimento de parafina à 60°C. O grau API pode ser calculado como mostra a Equação 1.1 (ROSA *et al.*, 2006).

$$^{\circ}API = \frac{141,5}{\rho_{\text{óleo}}/\rho_{\text{água}}} - 131,5 \quad (1.1)$$

em que $\rho_{\text{óleo}}$ e $\rho_{\text{água}}$ são as massas específicas do óleo e da água a 60°F, respectivamente.

Os principais componentes do petróleo são os hidrocarbonetos saturados, hidrocarbonetos aromáticos, as resinas e os asfaltenos. Outra classificação comumente utilizada dentro da indústria do petróleo está ligada à presença desses vários tipos de hidrocarbonetos. Sendo assim, o petróleo pode também ser dividido em cinco grupos

segundo THOMAS (2001): parafínico, parafínico-aromático, parafínico-naftênico, naftênico, aromático-intermediário, aromático-naftênico e aromático-asfáltico.

Dentro do grupo dos hidrocarbonetos saturados, podem-se encontrar as parafinas cuja fórmula geral é C_nH_{2n+2} . Esses compostos apresentam cadeias com diferentes quantidades de átomos de carbono sendo essas cadeias lineares, ramificadas ou cíclicas com ligações covalentes simples. Sabe-se que os óleos parafínicos com massa molar elevada, ou seja, cadeias carbônicas longas sob as condições padrões de temperatura e pressão se encontram na fase sólida (BORDALO e OLIVEIRA, 2001). Segundo PEDERSEN *et al.* (1991), o sólido precipitado de um fluido proveniente de um reservatório de petróleo consiste, primeiramente, de parafinas normais; iso-parafinas e naftenos e os aromáticos não precipitam, em uma mistura livre de asfaltenos.

Os reservatórios de petróleo se encontram a milhares de metros da superfície, principalmente aqueles situados em águas profundas. Segundo a PETROBRAS (2015), na Bacia de Santos, os reservatórios estão localizados em profundidades de água que chegam a 2.500 metros, com camada de sal de 2 mil metros de espessura, totalizando muitas vezes cerca de 7.500 metros de profundidade. Vale salientar que os fluidos são encontrados em condições de alta temperatura e pressão, lembrando que a água do mar está em torno de 6°C. Essa distância da superfície gera gradientes negativos de temperatura dentro da linha de produção devido à transferência de calor para a vizinhança e mudança de fase (vaporização). Portanto, durante a elevação do fluido a temperatura do mesmo tende a diminuir e à medida que a temperatura atinge a TIAC (temperatura inicial de aparecimento de cristais) ocorre a deposição de sólidos na parede dos dutos, em outras palavras, a precipitação de parafinas (BORDALO e OLIVEIRA, 2001; COUTO *et al.*, 2006; DERAKHSHAN e SHARIATI, 2012; HUANG *et al.*, 2011; SARICA e PANACHAROENSAWAD, 2012).

O acúmulo de parafinas cristalizadas na parede dos dutos diminui significativamente a vazão de produção do petróleo devido ao bloqueio parcial da linha de produção e, em casos extremos, há a total obstrução da linha de produção levando à interrupção da produção (COUTINHO *et al.*, 1995; HANSEN *et al.*, 1988; LIRA-GALEANA *et al.*, 1996). Existem casos em que as empresas optam pela remoção da seção da linha de produção em que está totalmente obstruída, porém esse processo é bastante caro, podendo custar cerca de 30 milhões de dólares (VENKATESAN, 2004). Esse fenômeno pode ocorrer em todas as etapas da cadeia produtiva do petróleo, desde o reservatório até as refinarias (FIROOZABADI, 1999; WOO *et al.*, 1984). Os métodos para remoção desse material têm algumas limitações e geram problemas. Por exemplo, a remoção de parafinas através de métodos mecânicos gera

significativos prejuízos econômicos pois toda a produção tem que ser interrompida para que o material depositado seja removido. Um método mecânico muito usado pela indústria do petróleo é o *pigging* (AIYEJINA *et al.*, 2011). Nesse caso, uma ferramenta conhecida como PIG (em inglês, *Pipeline Inspection Gauge*) é utilizada com o objetivo de desobstruir os dutos (LIMA *et al.*, 2014). A Figura 1.1 mostra dutos obstruídos por sólidos precipitados.



Figura 1.1: Precipitação de Parafinas. Fonte: www.spe.org/jpt

Para evitar a deposição de sólidos durante o escoamento do óleo, alguns pesquisadores têm estudado diferentes métodos que inibem esse fenômeno através de diferentes processos: (1) revestir a parte interna dos dutos com plásticos para manter a temperatura dos mesmos a mais alta possível e (2) uso de inibidores químicos. Esses métodos possuem eficiência limitada e sua implementação tem que ser estudada para cada caso em específico (AIYEJINA *et al.*, 2011).

Dentro deste contexto surge a necessidade do desenvolvimento de modelos termodinâmicos que possam prever sob quais condições de temperatura e pressão ocorrerá a precipitação de parafinas. Os modelos termodinâmicos que descrevem o equilíbrio líquido-sólido podem ser divididos em 3 tipos: Modelos Multisólido, Modelos de Solução Sólida e Modelos de Múltiplas Soluções Sólidas. O Modelo de Única Solução Sólida proposto por WON (1986) é baseado na teoria de que os componentes do fluido que está escoando dentro da linha de produção se precipitam formando uma única fase sólida homogênea. Em contrapartida, o Modelo Multisólido proposto por LIRA-GALEANA *et al.* (1996) baseia-se na teoria de que o sólido depositado é composto por múltiplas fases sólidas puras. Dentro desta temática, neste trabalho utilizou-se o Modelo Multisólido proposto por LIRA-GALEANA *et al.* (1996) e mais, especificamente, as correlações propostas por NICHITA *et al.* (2001) para o cálculo da fugacidade do componente i na fase sólida. Existe também o Modelo de Múltiplas Soluções Sólidas proposto por COUTINHO (1998) que se baseia na teoria de que a fase sólida é composta por múltiplas fases, em que cada fase é formada por uma solução sólida.

Para determinar a localização dentro da linha de produção onde ocorrerá a pre-

cipitação de parafinas, além do modelo termodinâmico, é de extrema importância o desenvolvimento de modelos que descrevam de forma acurada e eficiente o escoamento do fluido dentro de uma linha de produção, visto que o petróleo escoar como sistema bifásico (líquido-vapor) (THOMAS, 2001). A grande dificuldade no desenvolvimento desses modelos de escoamento está relacionada ao compromisso entre a acurácia do modelo e o custo computacional do mesmo. Isto foi a motivação de TEIXEIRA (2016) para implementar o escoamento bifásico unidimensional baseado no Modelo *Drift-Flux* proposto por HIBIKI e ISHII (2003) e nos Modelos Homogêneo e Dois Fluidos citados por BEGGS e BRILL (1973) e KLEINSTREUER (2003), respectivamente. Em seu trabalho, TEIXEIRA (2016) concluiu que o modelo com melhor compromisso entre a acurácia e o custo computacional é o Modelo *Drift-Flux*, apresentado na Seção 2.3.

1.2 Objetivos

O presente trabalho tem como objetivo geral simular o escoamento bifásico de óleos sob condições análogas às encontradas na produção de petróleo e verificar se irá ocorrer a precipitação de parafinas à medida que o fluido escoar dentro da linha de produção. Para isto foi utilizada a modelagem desenvolvida por TEIXEIRA (2016) e o critério de estabilidade proposto por LIRA-GALEANA *et al.* (1996) conforme implementado por SILVA (2013) para descrever o escoamento do fluido e verificar a precipitação de parafinas, respectivamente.

Os objetivos específicos deste trabalho são:

1. Estudar o efeito da composição e pressão do fluido na precipitação de parafinas;
2. Desenvolver um algoritmo que verifique em qual seção da linha de produção irá haver a precipitação de parafinas;
3. Desenvolver um algoritmo que calcule a temperatura de entrada da linha de produção tal que nenhuma parafina precipite durante o escoamento do fluido.

O Capítulo 2 apresenta a revisão da literatura relacionada ao equilíbrio de fases e aos modelos termodinâmicos capazes de verificar a precipitação de parafinas disponíveis na literatura, bem como, ao escoamento bifásico unidimensional. O Capítulo 3 apresenta, detalhadamente, a metodologia que será usada para atingir os objetivos apresentados, esse capítulo inclui todas as correlações e teorias utilizadas. O Capítulo 4 apresenta os resultados encontrados acerca do escoamento bifásico unidimensional e a precipitação de parafinas, bem como, as discussões acerca desses

resultados. O Apêndice A descreve as propriedades físicas dos componentes puros utilizadas durante o desenvolvimento deste trabalho.

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

Este capítulo apresenta uma revisão da literatura acerca dos modelos de precipitação de parafinas existentes e do escoamento bifásico unidimensional.

2.1 Equilíbrio Líquido-Sólido

O conhecimento do comportamento das fases no equilíbrio líquido-sólido (ELS) é fundamental para processos de cristalização na engenharia química. Em certa temperatura e pressão, a fase líquida pode coexistir em equilíbrio com a fase sólida (SMITH *et al.*, 2007). Atualmente, não existe equação de estado capaz de descrever o comportamento volumétrico das fases sólida e fluidas simultaneamente. Sendo assim, FIROOZABADI (1999) relacionou o potencial químico da fase líquida com o potencial químico da fase sólida baseado no diagrama descrito na Figura 2.1. Além disso, a variação entre o potencial químico do componente i na fase sólida (μ_i^S) e na fase líquida (μ_i^L), dada temperatura e pressão, pode ser calculada relacionando a variação da entalpia e entropia como mostra a Equação 2.1.

$$\Delta\mu_i = \Delta h_i - T\Delta s_i \quad (2.1)$$

$$\Delta\mu_i = \mu_{i\text{puro}}^L(P, T) - \mu_{i\text{puro}}^S(P, T) \quad (2.2)$$

em que $\Delta\mu_i$, Δh_i e Δs_i são a variação do potencial químico, entalpia e entropia molares, respectivamente, do componente i e, $\mu_{i\text{puro}}^L(P, T)$ e $\mu_{i\text{puro}}^S(P, T)$ são os potenciais químicos do componente i puro na fase líquida e sólida, respectivamente, a T e P .



Figura 2.1: Diagrama para o cálculo do potencial químico do componente i puro na fase sólida. em que T_i^f e P_i^f são temperatura e pressão de fusão do componente i , respectivamente. Adaptado de FIROOZABADI (1999).

Sabe-se que a variação da entalpia entre os pontos 1 e 6 é a soma da variação da entalpia em cada segmento do diagrama. Sendo assim, FIROOZABADI (1999) utilizou as Equações 2.3, 2.4, 2.5 e 2.6 para o cálculo da variação da entalpia (em J) em cada etapa do diagrama. O diagrama está dividido em 5 etapas como pode ser visto na Figura 2.1.

1. Etapa I:

$$\Delta h_i^{1 \rightarrow 2} = \int_P^{P_i^f} \left[v_i^S - T \left(\frac{dv_i^S}{dT} \right)_P \right] dP \quad (2.3)$$

em que v_i^S é o volume molar do componente i na fase sólida, P é a pressão do sistema e T é constante nesta integração.

2. Etapa II:

$$\Delta h_i^{2 \rightarrow 3} = \int_T^{T_i^f} c_{P_i}^S dT \quad (2.4)$$

em que $c_{P_i}^S$ é o calor específico do componente i na fase sólida.

3. Etapa III

Assim, a variação da entalpia é dada pelo calor de fusão à T_i^f e P_i^f , ou seja, a entalpia molar de fusão, Δh^f .

4. Etapa IV:

$$\Delta h_i^{4 \rightarrow 5} = \int_{T_i^f}^T c_{P_i}^L dT \quad (2.5)$$

em que $c_{P_i}^L$ é a calor específico do componente i na fase líquida.

5. Etapa V:

$$\Delta h_i^{5 \rightarrow 6} = \int_{P_i^f}^P \left[v_i^L - T \left(\frac{dv_i^L}{dT} \right)_P \right] dP \quad (2.6)$$

em que v_i^L é o volume molar do componente i na fase líquida.

A variação da entalpia entre os pontos 1 e 6 pode ser calculada conforme a Equação 2.7.

$$\Delta h_i = \Delta h_i^f - \int_T^{T_i^f} \Delta c_{P_i} dT - \int_P^{P_i^f} \Delta v_i dP + T \int_P^{P_i^f} \left(\frac{d\Delta v_i}{dT} \right)_P dP \quad (2.7)$$

$$\Delta v_i = v_i^L - v_i^S \quad (2.8)$$

$$\Delta c_{P_i} = c_{P_i}^L - c_{P_i}^S \quad (2.9)$$

em que Δv_i e Δc_{P_i} são a variação do volume molar e do calor específico, respectivamente, do componente i.

O mesmo procedimento pode ser feito para o cálculo da variação da entropia entre os pontos 1 e 6, resultando na Equação 2.10.

$$\Delta s_i = \frac{\Delta h_i^f}{T_i^f} - \int_T^{T_i^f} \frac{\Delta c_{P_i}}{T} dT + \int_P^{P_i^f} \left(\frac{d\Delta v_i}{dT} \right)_P dP \quad (2.10)$$

em que Δh_i^f é a entalpia molar de fusão do componente i.

Portanto, a variação entre o potencial químico do componente i na fase líquida e na fase sólida pode ser calculada pela Equação 2.11. Esta equação foi dividida por RT com o objetivo de adimensionar a mesma.

$$\begin{aligned} \frac{\mu_{i\text{puro}}^L(P, T) - \mu_{i\text{puro}}^S(P, T)}{RT} &= \frac{\Delta h_i^f}{RT_i^f} \left(\frac{T_i^f}{T} - 1 \right) - \frac{1}{RT} \int_T^{T_i^f} \Delta c_{P_i} dT \\ &+ \frac{1}{R} \int_T^{T_i^f} \frac{\Delta c_{P_i}}{T} dT + \frac{1}{RT} \int_P^{P_i^f} \Delta v_i dP \end{aligned} \quad (2.11)$$

em que R é a constante universal dos gases reais.

A Equação 2.11 permite o cálculo do potencial químico de um sólido puro a partir do potencial químico de um líquido puro dados Δh_i^f , T_i^f , Δc_{P_i} e Δv_i .

No caso mais geral de misturas multicomponentes, quando ambas as fases, líquida e sólida, estão em equilíbrio, os potenciais químicos de cada componente se igualam. Logo, a equação de equilíbrio pode ser reescrita como mostra a Equação 2.12.

$$\mu_i^L(P, T, x_i^L) = \mu_i^S(P, T, x_i^S) \quad (2.12)$$

em que μ_i^L e μ_i^S são os potenciais químicos do componente i na fase líquida e sólida, respectivamente; e x_i^L e x_i^S as frações molares do componente i na fase líquida e sólida, respectivamente. Os potenciais químicos podem ser expressos pelas Equações 2.13 e 2.14.

$$\mu_i^L(P, T, x_i^L) = \mu_{i\text{puro}}^L(P, T) + RT \ln \frac{f_i^L(P, T, x_i^L)}{f_{i\text{puro}}^L(P, T)} \quad (2.13)$$

$$\mu_i^S(P, T, x_i^S) = \mu_{i\text{puro}}^S(P, T) + RT \ln \frac{f_i^S(P, T, x_i^S)}{f_{i\text{puro}}^S(P, T)} \quad (2.14)$$

em que f_i^L e f_i^S são as fugacidades do componente i nas fases líquida e sólida, respectivamente; e $f_{i\text{puro}}^L$ e $f_{i\text{puro}}^S$ são as fugacidades dos componentes i puros nas fases líquida e sólida, respectivamente.

Substituindo as Equações 2.13 e 2.14 na Equação 2.12, obtém-se a Equação 2.15.

$$\ln \frac{f_i^S(P, T, x_i^S) f_{i\text{puro}}^L(P, T)}{f_{i\text{puro}}^S(P, T) f_i^L(P, T, x_i^L)} = \frac{\mu_{i\text{puro}}^L(P, T) - \mu_{i\text{puro}}^S(P, T)}{RT} \quad (2.15)$$

Substituindo o lado direito da Equação 2.11 na Equação 2.15, obtém-se a Equação 2.16.

$$\ln \frac{f_i^S(P, T, x_i^S) f_{i\text{puro}}^L(P, T)}{f_{i\text{puro}}^S(P, T) f_i^L(P, T, x_i^L)} = \frac{\Delta h_i^f}{RT_i^f} \left(\frac{T_i^f}{T} - 1 \right) - \frac{1}{RT} \int_T^{T_i^f} \Delta c_{P_i} dT \quad (2.16)$$

$$+ \frac{1}{R} \int_T^{T_i^f} \frac{\Delta c_{P_i}}{T} dT + \frac{1}{RT} \int_P^{P_i^f} \Delta v_i dP$$

Sabe-se que no equilíbrio, as fugacidades do componente i nas fases em estudo são iguais, logo a Equação 2.16 pode ser reescrita como mostra a Equação 2.17. Diferente de FIROOZABADI (1999), neste trabalho foi considerado o Fator de Poyting, pois o escoamento de petróleo na etapa de produção ocorre em altas pressões.

$$f_{i\text{puro}}^S(P, T) = f_{i\text{puro}}^L(P, T) \exp \left[-\frac{\Delta h_i^f}{RT_i^f} \left(\frac{T_i^f}{T} - 1 \right) - \frac{1}{RT} \int_T^{T_i^f} \Delta c_{P_i} dT \quad (2.17)$$

$$+ \frac{1}{R} \int_T^{T_i^f} \frac{\Delta c_{P_i}}{T} dT + \frac{1}{RT} \int_P^{P_i^f} \Delta v_i dP \right]$$

NICHITA *et al.* (2001) introduziram na Equação 2.17 um termo que considera a transição de fases entre os dois estados sólidos como mostra a Equação 2.18.

$$f_{i\text{puro}}^S(P, T) = f_{i\text{puro}}^L(P, T) \exp \left[-\frac{\Delta h_i^f}{RT_i^f} \left(\frac{T_i^f}{T} - 1 \right) - \frac{1}{RT} \int_T^{T_i^f} \Delta c_{P_i} dT \quad (2.18)$$

$$+ \frac{1}{R} \int_T^{T_i^f} \frac{\Delta c_{P_i}}{T} dT + \frac{1}{RT} \int_P^{P_i^f} \Delta v_i dP \right]$$

$$+ \frac{\Delta h_i^{tr}}{RT} \left(\frac{T}{T_i^{tr}} - 1 \right)$$

$$f_{i\text{puro}}^L(P, T) = \phi_{i\text{puro}}^L(P, T) P \quad (2.19)$$

em que T_i^{tr} e Δh_i^{tr} são a temperatura e a variação de entalpia de transição, respectivamente, do componente i entre as duas fases sólidas.

A Equação 2.18 relaciona a fugacidade do componente i puro no estado sólido com a fugacidade do componente i puro no estado líquido quando conhecidos Δh_i^f , T_i^f , Δc_{P_i} , T_i^{tr} e h_i^{tr} . O termo $f_{i\text{puro}}^L$ pode ser obtido através de uma equação de estado. Esta equação é fundamental para o desenvolvimento dos modelos de precipitação de parafinas apresentados na Seção 2.2. Neste trabalho, usou-se a Equação 2.18 para

o cálculo da fugacidade do componente i na fase sólida, bem como, a equação de estado de Peng-Robinson para o cálculo da fugacidade do componente i puro e na mistura.

2.2 Modelos de Precipitação de Parafinas

Conforme mencionado no Capítulo 1, os modelos de precipitação de parafinas disponíveis na literatura são baseados em três teorias: (1) Modelo de Única Solução Sólida proposto por WON (1986), (2) Modelo Multisólido proposto por LIRA-GALEANA *et al.* (1996) e (3) Modelo de Múltiplas Soluções Sólidas proposto por COUTINHO (1998). A teoria baseada no Modelo de Única Solução Sólida diz que as parafinas precipitadas formam uma única fase sólida homogênea em que os componentes dessa fase são miscíveis entre si. O segundo modelo, proposto por LIRA-GALEANA *et al.* (1996), diz que as parafinas se precipitam formando múltiplas fases sólidas independentes e imiscíveis entre si. O Modelo de Múltiplas Soluções Sólidas propõe que as parafinas se precipitam formando múltiplas fases sólidas em que cada uma delas é composta por uma solução sólida.

2.2.1 Modelo de Única Solução Sólida

Nesta seção são apresentados os principais trabalhos que utilizaram o Modelo de Única Solução Sólida para quantificar e verificar ocorrência da precipitação de parafinas, bem como, calcular a temperatura inicial de aparecimento de cristais, TIAC.

O primeiro trabalho que desenvolveu um modelo relacionado ao estudo de precipitação de parafinas foi realizado por WON (1986), no qual foi apresentado um método para o cálculo do equilíbrio sólido-líquido-vapor de mistura de hidrocarbonetos parafínicos baseado no Modelo de Única Solução Sólida. A mistura era formada basicamente por hidrocarbonetos com baixa massa molar e por outros hidrocarbonetos com alto ponto de ebulição. Sendo assim, WON (1986) aplicou a equação fundamental no estudo do equilíbrio de fases, ou seja, as fugacidades dos componentes em cada fase devem ser iguais como mostra as Equações 2.20 e 2.21.

$$f_i^S = f_i^L \quad (2.20)$$

$$f_i^L = f_i^V \quad (2.21)$$

em que f_i^V é fugacidade do componente i na fase vapor.

WON (1986) utilizou a equação de estado *Soave-Redlich-Kwong*, SRK, proposta por SOAVE (1972) para o cálculo do coeficiente de equilíbrio líquido-vapor (K_i^{VL}) descrito na Equação 2.22. Em contrapartida, o coeficiente de equilíbrio sólido-líquido foi calculado segundo um modelo de coeficiente de atividade.

$$K_i^{VL} = \frac{x_i^V}{x_i^L} = \frac{\phi_i^L}{\phi_i^V} \quad (2.22)$$

em que x_i^V é a fração molar do componente i na fase vapor e ϕ_i^V e ϕ_i^L são os coeficientes de fugacidade do componente i na fase vapor e líquida, respectivamente.

De acordo com WON (1986), o coeficiente de equilíbrio sólido-líquido que calcula a razão entre as frações do componente i em ambas as fases é dado pela Equação 2.23. Nessa equação foi desconsiderado o Fator de Poyting, bem como, a variação da capacidade calorífica entre as fases líquida e sólida.

$$K_i^{SL} = \frac{x_i^S}{x_i^L} = \frac{\gamma_i^L}{\gamma_i^S} \exp \left[\frac{\Delta h_i^f}{RT_i^f} \left(1 - \frac{T}{T_i^f} \right) \right] \quad (2.23)$$

em que γ_i^L e γ_i^S são os coeficientes de atividade do componente i nas fases líquida e sólida, respectivamente, R é a constante dos gases reais.

Os coeficientes de atividade relacionados às fases líquida e sólida foram calculados através da Teoria da Solução Regular (PRAUSNITZ, 1958) que está descrita na Equação 2.24.

$$\ln \gamma_i^\alpha = \frac{v_i^\alpha (\bar{\delta}^\alpha - \delta_i^\alpha)^2}{RT} \quad (2.24)$$

em que $\bar{\delta}^\alpha$ é o parâmetro de solubilidade médio da fase α que pode ser calculado segundo a Equação 2.25, δ_i^α é o parâmetro de solubilidade do componente i na fase α e v_i^α é o volume molar do componente i na fase α .

$$\bar{\delta}^\alpha = \sum \phi_i^\alpha \delta_i^\alpha \quad (2.25)$$

em que ϕ_i^α é a fração volumétrica do componente i na fase α calculada através da Equação 2.26.

$$\phi_i^\alpha = \frac{x_i^\alpha v_i^\alpha}{\sum_j x_j^\alpha v_j^\alpha} \quad (2.26)$$

em que v_i^α é o volume molar x_i^α é a fração molar do componente i na fase α .

Os parâmetros de solubilidade do componente i nas fases líquida e sólida, δ_i^L e δ_i^S , respectivamente, podem ser calculados através das Equações 2.27, 2.28, respectivamente.

$$\delta_i^L = \left(\frac{\Delta h_i^V - RT}{v_i^L} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.27)$$

$$\delta_i^S = \left(\frac{\Delta h_i^V + \Delta h_i^f - RT}{v_i^S} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.28)$$

em que Δh_i^V é a entalpia de vaporização do componente i e v_i^S e v_i^L são os volumes molares do componente i nas fase sólida e líquida, respectivamente.

Em WON (1986), as propriedades críticas de temperatura e pressão, foram calculadas através de correlações propostas por SPENCER e DAUBERT (1973) e LYDERSEN *et al.* (1955), respectivamente. Já o fator acêntrico foi calculado pelo método proposto por LEE e KESLER (1975).

A entalpia molar de fusão (em cal/mol) dos componentes envolvidos na mistura estudada por WON (1986) foi calculada através da correlação descrita nas Equações 2.29 e 2.30, proposta pelo mesmo autor.

$$\Delta h_i^f = 0,1426 \times MM_i \times T_i^f \quad (2.29)$$

$$T_i^f = 374,5 + 0,02617 \times MM_i - \frac{20.172}{MM_i} \quad (2.30)$$

em que MM_i é a massa molar do componente i.

WON (1986) usou a correlação descrita na Equação 2.31 para o cálculo do volume molar do componente i nas fases líquida e sólida.

$$v_i = v_i^L = v_i^S = \frac{MM_i}{d_{i25}^L} \quad (2.31)$$

em que d_{i25}^L é a densidade da fase líquida (em g/mL) do componente i à 25°C que pode ser calculada através da Equação 2.32.

$$d_{i25}^L = 0,8155 + 0,6272 \times 10^{-4} MM_i - \frac{13,06}{MM_i} \quad (2.32)$$

Os resultados encontrados nesse trabalho apresentaram boa concordância quando comparados a dados experimentais de um trabalho anterior desse mesmo autor.

HANSEN *et al.* (1988) calcularam o ponto de aparecimento da parafina de 17 amostras de petróleo bruto provenientes do Mar no Norte. Como teste preliminar, estes autores utilizaram a metodologia proposta por WON (1986) para calcular a razão dos coeficientes de atividade envolvidos no equilíbrio líquido-sólido. Os valores encontrados foram bastante próximos de 1. Então, HANSEN *et al.* (1988) concluíram que o valor do coeficiente de equilíbrio depende quase que somente das propriedades dos componentes puros, T_i^f e Δh_i^f , quando usa-se a metodologia proposta por WON (1986).

Segundo HANSEN *et al.* (1988), os valores de TIAC calculados foram muito altos pois não dependem da estrutura molecular de compostos leves da mistura. Sendo assim, este autor propôs uma modificação na Equação 2.23 como mostra a Equação 2.33. Vale ressaltar que como feito por WON (1986), foram considerados nulos, o Fator de Poyting, e a variação da capacidade calorífica entre as fases líquida e sólida.

$$K_i^{SL} = \frac{x_i^S}{x_i^L} = \frac{\gamma_i^L}{\gamma_i^S} \exp \left[\frac{-\Delta g}{RT} \right] \quad (2.33)$$

em que Δg é a variação da energia livre de Gibbs entre os estados líquido e sólido.

No modelo desenvolvido por HANSEN *et al.* (1988), o coeficiente de equilíbrio líquido-sólido é calculado em termos da variação da energia livre de Gibbs. O cálculo do coeficiente de atividade da fase líquida, γ_i^L , foi realizado baseado na Teoria da Solução de Polímeros Generalizada, Equação 2.34, proposta por FLORY (1953) com o objetivo de descrever a não idealidade da fase líquida. O coeficiente de atividade da fase sólida, γ_i^S , foi considerado igual a 1, ou seja, a solução sólida foi considerada como ideal.

$$\ln \gamma_i^L = \ln v_i^L + 1 - v_i^L - \sum_{a \neq i} \frac{\zeta_a^L}{\zeta_a^L} v_a^L + \sum_{j \neq i} v_j^L \chi_{ij}^L \sum_{k \neq i} v_k^L - \sum_{j \neq i} \sum_{a < j} \left(\frac{\zeta_a^L}{\zeta_a^L} \right) v_a^L v_j^L \chi_{aj}^L \quad (2.34)$$

em que ζ_i e ζ_a são os números de carbonos do componente i e a, respectivamente, na fase líquida; χ_{aj} e χ_{ij} são os parâmetros calculados de acordo com a interação entre as moléculas a e j e, i e j, respectivamente, dos diferentes grupos (parafínicos, naftênicos e aromáticos) e v_a^L , v_k^L e v_j^L são os volumes molares dos componentes a, k e j, respectivamente, na fase líquida.

HANSEN *et al.* (1988) adaptaram a correlação que calcula a T_i^f . Segundo estes autores, ramificações dos hidrocarbonetos tendem a diminuir a temperatura de fusão dos mesmos, logo a correlação usada para o cálculo deste parâmetro proposta WON (1986) foi adaptada como mostra a Equação 2.35.

$$T_i^f = 402,4 - 0,01896 \times MM_i - \frac{27.109}{MM_i} \quad (2.35)$$

Os resultados dos valores de TIAC calculados foram comparados com valores experimentais aferidos visualmente através de um microscópio com controle de temperatura. Houve uma variação de $\pm 4K$ entre os resultados da modelagem e os experimentais (HANSEN *et al.*, 1988). Esse modelo não foi validado adequadamente, pois os dados experimentais foram coletados através de aferições visuais.

WON (1989) calculou o ponto de aparecimento da parafina e a composição do sólido precipitado em sistemas envolvendo combustíveis refinados com a temperatura variando entre 210 e 320K e à pressão atmosférica. Esses combustíveis foram simulados através de sistemas com nC_{28} e nC_{36} em nC_5 e nC_{12} . Diferentemente de WON (1986), o cálculo do coeficiente de equilíbrio líquido-sólido foi realizado através da Equação 2.17 sem desconsiderar a variação da capacidade calorífica do componente i entre as fases líquida e sólida. O cálculo dos coeficientes de atividade foi realizado através do Modelo Modificado da Solução Regular usado pelo mesmo autor em seu trabalho anterior, WON (1986), e o Modelo de Flory-Huggins como mostra a Equação 2.36.

$$\ln \gamma_i^\alpha = \ln \gamma_i^A + \ln \gamma_i^R \quad (2.36)$$

em que γ_i^A e γ_i^R são calculados através do Modelo de Flory-Huggins e Modelo Modificado da Solução Regular, respectivamente.

O Modelo de Flory-Huggins usado para o cálculo do coeficiente de atividade está descrito na Equação 2.37.

$$\ln \gamma_i^A = 1 - \frac{M_i}{\bar{M}} + \ln \frac{M_i}{\bar{M}} \quad (2.37)$$

em que M_i é um parâmetro relacionado ao tamanho da molécula e \bar{M} é a média da fração molar de M_i .

WON (1989) modificou a correlação proposta por WON (1986) que calcula a entalpia molar de fusão dos componentes envolvidos na mistura. Nessa nova correlação, a entalpia molar de fusão do componente é calculado, somente, em função da massa molar do componente i como mostra a Equação 2.38.

$$\Delta h_i^f = 50 + 39MM_i \quad (2.38)$$

Os resultados encontrados por WON (1989) mostraram um erro médio de $\pm 3\%$, resultado esse que melhora as conclusões realizadas através de pesquisas feitas por laboratórios que usaram a mesma mistura para medir os ponto de aparecimento da parafina. Neste ponto, pode-se afirmar que o termo relacionado à variação da capacidade calorífica entre as fases líquida e sólida é importante no cálculo da temperatura inicial de aparecimento de cristais ou TIAC.

PEDERSEN *et al.* (1991) mediram, experimentalmente, a quantidade de parafina precipitada em função da temperatura à pressão atmosférica de 16 diferentes óleos cru e, em seguida, calcularam a TIAC usando os Modelos de WON (1986) e HANSEN *et al.* (1988). Comparando os resultados obtidos, os autores concluíram que os modelos anteriores superestimaram os valores aferidos no experimento. Sendo assim, PEDERSEN *et al.* (1991) propuseram uma nova correlação, Equações 2.39 e 2.40, para o cálculo dos parâmetros de solubilidade das fases líquida e sólida (em $(\text{cal}/\text{mL})^{0,5}$), δ_i^L e δ_i^S , respectivamente. O cálculo do equilíbrio líquido-sólido foi realizado com o auxílio da Equação 2.17.

$$\delta_i^L = 7,41 + 0,5914 (\ln C_N - \ln 7) \quad (2.39)$$

$$\delta_i^S = 8,50 + 5,763 (\ln C_N - \ln 7) \quad (2.40)$$

em que C_N é o número de átomos de carbono.

Uma nova correlação também foi proposta para o cálculo da variação da entalpia molar de fusão do componente i (em cal/mol), Δh_i^f , que está descrita na Equação 2.41.

$$\Delta h_i^f = \Delta h_{Woni}^f \times 0,5148 \quad (2.41)$$

em que Δh_{Woni} é calculada através da correlação proposta por WON (1986), Equação 2.29.

PEDERSEN *et al.* (1991) propuseram uma correlação para o cálculo da capacidade calorífica dos componentes parafínicos que está descrita na Equação 2.42.

$$\Delta c_{Pi} = \alpha_1 MM_i + \alpha_2 MM_i T \quad (2.42)$$

em que os parâmetros α_1 e α_2 são iguais a $0,3033 \text{ cal}/(g K)$ e $-4,635 \times 10^{-4} \text{ cal}/(g K^2)$, respectivamente. Esses parâmetros foram calculados através de resultados experimentais que mostram a dependência da capacidade calorífica em relação à temperatura de cada componente nas fases líquida e sólida. As entalpias de fusão dos componentes naftênicos e aromáticos são iguais à metade do valor calculado para os componentes parafínicos.

Os resultados encontrados por PEDERSEN *et al.* (1991) mostraram que o novo modelo proposto conseguiu representar, razoavelmente, os dados experimentais e, isto só foi possível por causa das adaptações realizadas por esses autores no modelo proposto por WON (1986). PEDERSEN *et al.* (1991) ainda afirmaram que os modelos propostos por HANSEN *et al.* (1988) e WON (1986) são equivalentes, apesar de o modelo proposto pelo último autor considerar a fase sólida não-ideal.

SVENDSEN (1993) realizou a modelagem da precipitação de parafinas em sistemas abertos e fechados. Em sistemas fechados, o fluido é recirculado dentro do sistema. Em contrapartida, em sistemas abertos, o fluido entra e sai de uma tubulação. O método desenvolvido incluiu o equilíbrio e a transição entre as fases líquida e sólida, bem como, a dinâmica dos fluidos.

SVENDSEN (1993) determinou que três condições devem ser atendidas para que ocorra a precipitação das parafinas: (1) a temperatura da parede da tubulação tem que estar abaixo da TIAC; (2) O gradiente de temperatura ao longo da tubulação deve ser negativo e (3) A fricção da parede deve ser alta.

Condições para o escoamento do fluido também foram estabelecidas por SVENDSEN (1993): (1) Os Fluidos se comportam como fluidos não-Newtonianos abaixo da TIAC, em contraste, acima da TIAC, eles se comportam como fluidos Newtonianos; (2) É possível haver uma transição entre fluxo laminar e turbulento;

(3) A transição entre as fases líquida e sólida pode ser enquadrada dentro de modelos quase-estacionários envolvendo energia e massa e (4) O calor relacionado com a transição de fases, difusão axial e fricção podem ser considerados insignificantes.

Para descrever o fluxo de massa radial, SVENDSEN (1993) usou a Lei de Fick, Equações 2.43, 2.44 e 2.45.

$$j = -D_m \rho_m \omega \frac{1}{T} \frac{dT}{dr} \quad (2.43)$$

em que D_m é a constante de difusividade, r é a distância radial, ω é uma variável que está descrita na Equação 2.44 e ρ_m é a massa específica da mistura que é, aproximadamente uma função linear da temperatura.

$$\omega = \sum_{i=1}^n (\sigma_i - \varepsilon_i) \quad (2.44)$$

em que ε_i é uma variável adimensional descrita pela Equação 2.45 e σ_i é uma função adimensional descrita na Equação 2.47.

$$\varepsilon_i = \frac{w_i T \alpha_t}{1 + \theta K_i} \quad (2.45)$$

em que α_t é o coeficiente de expansão térmica da mistura à temperatura constante, w_i é a fração mássica do componente i à montante da tubulação e θ é a razão entre o número de mols das fases líquida e sólida em 1 mol da composição à montante da tubulação, Equação 2.46.

$$\theta = \frac{L_S}{L_L} = \frac{(1 - L_L)}{L_L} \quad (2.46)$$

em que L_S e L_L são o número de mols das fases sólido e líquida, respectivamente, em 1 mol da composição à montante da tubulação.

$$\sigma_i = -T \frac{dw_{si}}{dT} = -T w_i \frac{dw_{ti}}{dT} = -T w_i \frac{\theta \frac{dK_i^{SL}}{dT} + \frac{d\theta}{dT} K_i^{SL}}{(1 + \theta K_i^{SL})^2} \quad (2.47)$$

em que w_{si} e w_{ti} são as frações mássicas do componente i precipitado na mistura e na

fase sólida, respectivamente. É importante ressaltar que a variável w_i é independente dos valores de pressão e temperatura.

O coeficiente de equilíbrio líquido-sólido, K_i^{SL} , usado por SVENDSEN (1993) foi o mesmo usado por WON (1986) e HANSEN *et al.* (1988) em que os três últimos termos da Equação 2.16 foram considerados iguais à zero.

A Equação 2.48 mostra a equação diferencial parcial (EDP) que descreve a distribuição de temperatura ao longo de todo o domínio dos sistemas descritos por SVENDSEN (1993).

$$v_z(r) \frac{\partial T}{\partial z} = \alpha \left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{q_h}{k} \right) \quad (2.48)$$

em que α é a difusividade térmica do fluido descrita na Equação 2.49, z é a distância da entrada do duto e q_h é o termo de calor associado com a transição das fases líquida e sólida.

$$\alpha = \frac{k}{\rho_{ma} c_P} \quad (2.49)$$

em que k é a condutividade térmica do fluido, ρ_{ma} é a massa específica de cada óleo determinada experimentalmente e c_P é o calor específico da mistura.

Segundo SVENDSEN (1993), a condição matemática para ocorrer a precipitação do componente i em algum ponto da tubulação está descrita na Equação 2.50.

$$\frac{dw_{si}}{dT} \leq -(w_i - w_{si}) \alpha_t \quad (2.50)$$

$$\alpha_t = -\frac{1}{\rho^m} \frac{d\rho^m}{dT} \quad (2.51)$$

E a condição matemática para que não haja a precipitação de nenhum componente da mistura em nenhum ponto está descrita na Equação 2.52 (SVENDSEN, 1993).

$$\frac{dw_s}{dT} \geq -(1 - w_s) \alpha_t \quad (2.52)$$

SVENDSEN (1993) também calculou a massa de sólido depositado em função do tempo à montante da tubulação até um ponto z através da Equação 2.53.

$$M_w(t, z) = \sum_{i=1}^n 2\pi \int_0^t \int_0^z r_w j_i dz dt \quad (2.53)$$

em que r_w é o raio interno da tubulação, que é uma variável dependente do tempo (t), pois à medida que ocorre o acúmulo de sólidos na parede da tubulação, o raio da mesma diminui.

No trabalho desenvolvido por SVENDSEN (1993) não houve a validação dos resultados através de dados experimentais, porém esses resultados estão de acordo com observações experimentais que foram denominadas em seu trabalho como condições que devem ser atendidas para que ocorra, primeiramente, o escoamento dos fluidos e, ao mesmo tempo, a possível deposição de sólidos. A simulação feita por esse autor em um sistema aberto corresponde a um oleoduto com fluxo de óleo considerável. Como também observado por HANSEN *et al.* (1988), o componente mais leve da mistura contribuiu a favor da deposição de sólidos.

COUTINHO *et al.* (1995) analisaram vários modelos de coeficiente de atividade usados na descrição da fase líquida de misturas alquílicas envolvendo moléculas com diferença significativa no tamanho da cadeia de hidrocarbonetos. Dentre os modelos investigados, encontra-se a Teoria Solução Regular Modificada utilizada por WON (1986). Segundo COUTINHO *et al.* (1995), essa teoria não é apropriada para descrever a fase líquida em sistemas com alcanos pois ignoram a diferença entre o tamanho das cadeias alquílicas dos componentes da mistura. Logo, nesses sistemas deve-se considerar a contribuição do termo chamado Volume Livre (do inglês, *free volume*).

Até este ponto, todos os modelos seguem o Modelo de Única Solução Sólida, Figura 2.2, proposto por WON (1986), segundo o qual as parafinas se precipitam formando uma única fase sólida. Nesse caso, as fases vapor, líquida e solução sólida são descritas pelas Equações 2.54, 2.55 ou 2.56 e 2.57, respectivamente.

$$f_i^V = \phi_i^V x_i^V P \quad (2.54)$$

$$f_i^L = \phi_i^L x_i^L P \quad (2.55)$$

ou

$$f_i^L = \gamma_i^L x_i^L f_{i\text{puro}}^L \quad (2.56)$$

$$f_i^S = \gamma_i^S x_i^S f_{i\text{puro}}^S \quad (2.57)$$

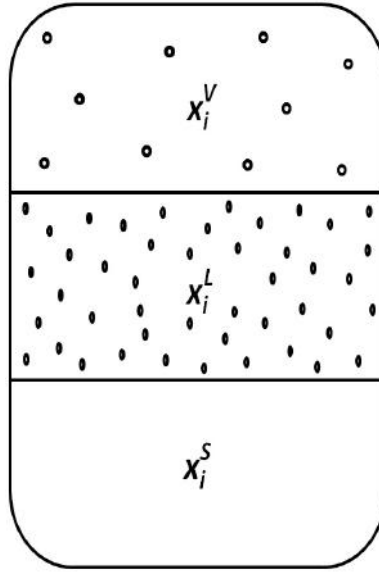


Figura 2.2: Modelo de Única Solução Sólida usados em trabalhos citados anteriormente (COUTINHO *et al.*, 1995; HANSEN *et al.*, 1988; PEDERSEN *et al.*, 1991; SVENDSEN, 1993; WON, 1986, 1989). Modificado de LIRA-GALEANA *et al.* (1996)

2.2.2 Modelo Multisólido

Nesta seção é apresentado o Modelo Multisólido desenvolvido por LIRA-GALEANA *et al.* (1996), segundo o qual os componentes se precipitam formando múltiplas fases sólidas puras. Nesse trabalho, a existência das fases sólidas é determinada através do critério de estabilidade de fases descrito na Equação 2.58.

$$f_i^L(P, T, x_i^L) - f_{i\text{puro}}^S(P, T) \geq 0 \quad (2.58)$$

Esse modelo deve satisfazer as Equações 2.59 e 2.60, as quais são baseadas na equação fundamental do estudo de equilíbrio de fases, Equação 2.12.

$$f_i^V = f_i^L = f_{i\text{puro}}^S \quad (i = N - (N_s - 1), \dots, N) \quad (2.59)$$

$$f_i^V = f_i^L \quad (i = 1, 2, \dots, N - N_s) \quad (2.60)$$

em que N_S é o número de fases sólidas determinado a partir do critério de esta-

bilidade descrito na Equação 2.58 e N é o número de componentes envolvidos na mistura.

No modelo desenvolvido por LIRA-GALEANA *et al.* (1996), o coeficiente de equilíbrio líquido-vapor foi determinado através de uma equação de estado. Em contrapartida, o coeficiente do equilíbrio líquido-sólido foi calculado com o auxílio da Equação 2.17 deduzida por FIROOZABADI (1999). Vale ressaltar que o efeito da pressão foi desprezado, ou seja, o Fator de Poyting é considerado igual a um. Nesse caso, a variação da capacidade calorífica foi considerada nos cálculos, pois como concluído por WON (1989) essa propriedade diminui os erros ao calcular o ponto de aparecimento da parafina. A correlação usada para o cálculo da capacidade calorífica foi a mesma usada por PEDERSEN *et al.* (1991), Equação 2.42.

A correlação usada por LIRA-GALEANA *et al.* (1996) para o cálculo da temperatura de fusão do componente i , T_i^f (em K), está descrita na Equação 2.61.

$$T_i^f = 333,6 - 419,01 \exp(-0,008546MM_i) \quad (2.61)$$

Para o cálculo da variação da entalpia do componente i (em cal/mol), LIRA-GALEANA *et al.* (1996) sugere a Equação 2.62.

$$\Delta h_i^f = 0,05276MM_i T_i^f \quad (2.62)$$

Em seu trabalho, LIRA-GALEANA *et al.* (1996) caracterizaram as frações *plus* das amostras de petróleo estudadas em 7 a 12 pseudocomponentes. Essa caracterização não precisou ser feita neste trabalho pois foi considerado um fluido parafínico com composição conhecida.

LIRA-GALEANA *et al.* (1996) calcularam a massa de parafina precipitada para 8 diferentes amostras de petróleo e compararam com dados experimentais. Os resultados se mostraram satisfatórios. Outro ponto analisado pelos autores foi o efeito da variação da capacidade calorífica do componente i nas fases líquida e sólida nos cálculos de solubilidade. Sendo assim, LIRA-GALEANA *et al.* (1996) concluíram que se deve incluir o cálculo do Δc_{P_i} no cálculo do coeficiente de equilíbrio líquido-sólido.

O modelo desenvolvido por LIRA-GALEANA *et al.* (1996) está ilustrado na Figura 2.3.

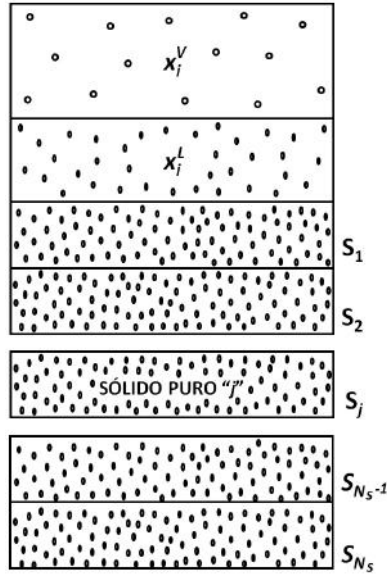


Figura 2.3: Modelo Multisólido. Modificado de LIRA-GALEANA *et al.* (1996).

PAN *et al.* (1997) modificaram o modelo desenvolvido por LIRA-GALEANA *et al.* (1996) incluindo a análise PNA (Parafinas-Naftas-Aromáticos), na qual cada pseudocomponente pertence a cada uma das seguintes classes: (1) parafinas, (2) naftas e (3) aromáticos. Sendo assim, os autores propuseram correlações para o cálculo das propriedades de fusão de acordo com a espécie de cada pseudocomponente.

PAN *et al.* (1997) usaram a correlação proposta por WON (1986) para o cálculo da temperatura e variação da entalpia molar de fusão, Equações 2.29 e 2.30,, para o cálculo das espécies parafínicas. Para o cálculo das espécies naftênicas, os autores usaram a correlação proposta por LIRA-GALEANA *et al.* (1996), Equações 2.61 e 2.62. Segundo PAN *et al.* (1997), a entalpia molar de fusão de compostos aromáticos é independente da massa molar, portanto usou-se a Equação 2.63 para o cálculo da entalpia molar de fusão das espécies aromáticas.

$$\Delta h_i^f = 11, 2T_i^f \quad (2.63)$$

Para o cálculo da variação da capacidade caloríficas das espécies P, N e A, PAN *et al.* (1997) usaram a correlação proposta por PEDERSEN *et al.* (1991), Equação 2.42.

Para o cálculo das propriedades críticas, pressão (em bar) e temperatura crítica (em K), PAN *et al.* (1997) propuseram a correlação que está descrita na Equação 2.64 e usaram a correlação proposta por RIAZI e AL-SAHHAF (1995) que está descrita na Equação 2.65, respectivamente.

$$P_{Ci} = A - Be^{-CMM_i} \quad (2.64)$$

em que os parâmetros A, B e C para cada espécie P, N e A estão listados na Tabela 2.1.

Tabela 2.1: Coeficientes da Equação 2.64

| Parâmetro | Parafina | Nafta | Aromático |
|-----------|-----------|-----------|-----------|
| A | 0,67909 | 2,58854 | 4,85196 |
| B | -22,179 | -27,6292 | -42,9311 |
| C | 0,0028417 | 0,0044951 | 0,0056193 |

$$T_{ci} = \frac{T_b}{T_{br}} \quad (2.65)$$

em que T_b e T_{br} são calculados através das correlações descritas na Equações 2.66 e 2.67, respectivamente.

$$T_b = \theta_b - \exp^{a_b - b_b MM_i^{c_b}} \quad (2.66)$$

em que os parâmetros a_b , b_b , c_b e θ_b para cada espécie P, N e A estão listados na Tabela 2.2.

$$T_{br} = \theta_{br} - \exp^{a_{br} - b_{br} MM_i^{c_{br}}} \quad (2.67)$$

em que os parâmetros a_{br} , b_{br} , c_{br} e θ_{br} para cada espécie P, N e A estão listados na Tabela 2.3.

Tabela 2.2: Coeficientes das Equações 2.66

| Parâmetro | Parafina | Nafta | Aromático |
|------------|----------|---------|-----------|
| a_b | 6,98291 | 6,95649 | 6,91062 |
| b_b | 0,02013 | 0,02239 | 0,02247 |
| c_b | 2/3 | 2/3 | 2/3 |
| θ_b | 1070 | 1028 | 1015 |

Tabela 2.3: Coeficientes das Equações 2.67

| Parâmetro | Parafina | Nafta | Aromático |
|---------------|----------|---------|-----------|
| a_{br} | -0,41966 | 0,06765 | -0,29875 |
| b_{br} | 0,02436 | 0,13763 | 0,06814 |
| c_{br} | 0,58 | 0,35 | 0,5 |
| θ_{br} | 1,15 | 1,2 | 1,03 |

Os fatores acêntricos das parafinas e naftas foram calculados através da correlação proposto por RIAZI e AL-SAHHAF (1995). No caso das espécies aromáticas, PAN *et al.* (1997) propuseram a Equação 2.68 para compostos com massa molar maior que 800, caso contrário $\omega_i = 2$.

$$\ln \omega_i = -36,1544 + 30,94MM_i^{0,026261} \quad (2.68)$$

Primeiramente, PAN *et al.* (1997) mediram, experimentalmente, o TIAC, bem como, a quantidade de sólidos precipitados de 4 amostras de óleo cru. Em seguida, os autores usaram o modelo proposto por LIRA-GALEANA *et al.* (1996), Modelo Multisólido, utilizando a análise PNA para o cálculos das propriedades de fusão, críticas e capacidade calorífica. Para o cálculo do coeficiente de equilíbrio líquido-vapor e líquido-sólido foram usadas a equação de estado Peng-Robinson (PR) (ROBINSON *et al.*, 1985) e a Equação 2.17 deduzida por FIROOZABADI (1999), respectivamente. Essa última equação foi a mesma usada por LIRA-GALEANA *et al.* (1996). Com seus resultados, PAN *et al.* (1997) concluíram que o uso da análise PNA deve ser usada em seus cálculos devido à significante diferença nas propriedades físicas das diferentes espécies analisadas.

NICHITA *et al.* (2001) modificaram o modelo desenvolvido por LIRA-GALEANA *et al.* (1996) incluindo o Fator de Poyting para estudar o efeito da pressão na TIAC, bem como, o termo que considera a transição de fases no estado sólido. A Equação 2.18 ilustra a equação adotada por esses autores para o cálculo da fugacidade do componente i puro no estado sólido. NICHITA *et al.* (2001) propuseram correlações para o cálculo da entalpia molar de fusão (em cal/mol) para componentes parafínicos com massas molares maiores que 282 g/mol baseada em dados experimentais, como mostra a Equação 2.69.

$$\Delta h_i^f = 0,1186MM_i T_i^f \quad (2.69)$$

As correlações propostas por NICHITA *et al.* (2001) para o cálculo da temperatura e entalpia de transição de fases na fase sólida (em K e cal/mol, respectivamente) estão descritas nas Equações 2.70, 2.71 e 2.72, respectivamente.

$$T_i^{tr} = 366,39775 + 0,03609MM_i - 2,08796 \times 10^4/MM_i \quad (2.70)$$

Se a massa molar do componente i é maior que 282 g/mol deve-se usar a Equação 2.71 para o cálculo da Δh_i^{tr} (em cal/mol), caso contrário usa-se a Equação

2.72.

$$\Delta h_i^{tr} = 0,0577MM_i T_i^{tr} \quad (2.71)$$

$$\Delta h_i^{tr} = 0,1777MM_i T_i^{tr} \quad (2.72)$$

As capacidades caloríficas dos compostos foram calculadas através da correlação proposta por PEDERSEN *et al.* (1991). Para o cálculo das entalpia molar de fusão das espécies aromáticas utilizou-se as correlações propostas por LIRA-GALEANA *et al.* (1996) e para as espécies naftênicas e parafínicas, as correlações propostas por PAN *et al.* (1997).

Segundo NICHITA *et al.* (2001), o último termo da Equação 2.18 pode ser representado pela Equação 2.73.

$$\frac{1}{RT} \int_P^{P_i^f} \Delta v_i dP = \frac{(v_i^L - v_i^S)(P - P_i^f)}{RT} \quad (2.73)$$

em que P_i^f é uma pressão de referência que foi considerada igual a 1 bar (NICHITA *et al.*, 2001).

NICHITA *et al.* (2001) utilizaram a correlação proposta por SPENCER e DANNER (1972) para o cálculo do volume molar do componente i na fase líquida. Para o cálculo de v_i^S (em m^3/mol), estes autores propuseram uma correlação baseada em dados experimentais que está descrita na Equação 2.74.

$$v_i^S = \frac{MM_i/1000}{836,93317 + 0,01446MM_i - 1,56856 \times 10^4/MM_i} \quad (2.74)$$

NICHITA *et al.* (2001) concluíram que o modelo modificado reproduz com acurácia dados experimentais de misturas de petróleo (gases condensados) dados: a composição, temperatura e pressão em que se encontra o óleo. Os autores também observaram que TIAC aumenta com o aumento da pressão para óleos crus e diminui para sistemas gasosos e gases condensados.

O modelo proposto por NICHITA *et al.* (2001) foi utilizado neste trabalho para verificar a precipitação de parafinas ao longo do escoamento.

SILVA (2013) descreveu o equilíbrio multifásico, vapor-líquido-sólido. Esse autor utilizou a análise de estabilidade proposta por LIRA-GALEANA *et al.* (1996) para o cálculo da temperatura inicial de aparecimento de cristais, TIAC. Diferente de trabalhos anteriores, SILVA (2013) desenvolveu um algoritmo que calcula as frações molares de cada componente nas fases vapor, líquido e sólido, ou seja, um *flash*

trifásico. Para o cálculo da fugacidade do componente i na fase sólida, f_i^S , SILVA (2013) utilizou a Equação 2.16 considerando o Fator de Poyting igual a zero, pois esse autor utilizou sistemas em baixas pressões. A fugacidade do componente i na fase líquida, f_i^L , foi calculada através equação de estado de Peng-Robinson.

Os óleo estudados por SILVA (2013) contêm frações indefinidas (C_{n+}). Dentro de seu algoritmo, esse autor criou uma etapa de caracterização composta por um processo de fracionamento em pseudocomponentes (*splitting*) e, em seguida, determinação da quantidade de compostos parafínicos, naftênicos e aromáticos para cada pseudocomponente (análise PNA).

O cálculo da temperatura de fusão (em K) dos n-alcenos foi feita através da Equação 2.30 proposto por WON (1986). Para o cálculo desta mesma propriedade de fusão dos compostos naftênicos, aromáticos e isoparafínicos foi utilizada a Equação 2.61 proposta por LIRA-GALEANA *et al.* (1996).

Para o cálculo da entalpia molar de fusão (em cal/mol), SILVA (2013) utilizou correlações para cada tipo de composto. Para os n-alcenos esse autor usou a Equação 2.29 proposta por WON (1986), para os compostos naftênicos e isoparafínicos a Equação 2.62 proposto por LIRA-GALEANA *et al.* (1996) e para os aromáticos a Equação 2.63 proposta por PAN *et al.* (1997).

A variação da capacidade calorífica (em cal/(mol K)) de todos os componentes foi calculada através da Equação 2.42 proposto por PEDERSEN *et al.* (1991).

Como visto anteriormente, SILVA (2013) concluiu que as parafinas são os primeiros compostos a precipitarem, seguidos pelos naftênicos e que os compostos aromáticos não precipitam e que o algoritmo proposto para o cálculo do equilíbrio trifásico apresentou bons resultados quando comparado a dados experimentais disponíveis em PAN *et al.* (1997) e RONNINGSEN *et al.* (1997).

2.2.3 Modelo de Múltiplas Soluções Sólidas

Nesta seção é apresentada a teoria proposta por COUTINHO (1998), onde a fase sólida é formada por múltiplas soluções sólidas. No caso anterior, Modelo Multisólido, a fase sólida é formada por múltiplas fases cada uma delas compostas por componentes puros.

Segundo PRAUSNITZ *et al.* (1986) o equilíbrio líquido-sólido (ELS) pode ser descrito através da Equação 2.75.

$$\ln \frac{x_i^S \gamma_i^S}{x_i^L \gamma_i^L} = \frac{\Delta h_i^f}{RT_i^f} \left(\frac{T_i^f}{T} - 1 \right) + \frac{\Delta h_{tr}}{RT_{tr}} \left(\frac{T_{tr}}{T} - 1 \right) - \frac{\Delta c_{Pi}}{R} \left(\ln \frac{T}{T_i^f} + \frac{T_i^f}{T} - 1 \right) \quad (2.75)$$

A não-idealidade da fase líquida expressa pelo γ_i^L é descrita pela Equação 2.76.

$$\ln \gamma_i^L = \ln \gamma^{res} + \ln \gamma^{comb-fv} \quad (2.76)$$

em que $\ln \gamma^{res}$ pode ser calculado através do Modelo de Modificado UNIFAC descrito na Equação 2.77 e proposto por LARSEN *et al.* (1987) e, $\ln \gamma^{comb-fv}$ pode ser calculado através do Modelo do Volume Livre descrito nas Equações 2.78 e 2.79 (COUTINHO *et al.*, 1995). As variáveis γ^{res} e $\gamma^{comb-fv}$ descrevem a interação energética entre as moléculas e os efeitos de diferença de tamanho entre as moléculas e volume livre, respectivamente.

$$\ln \gamma^{res} = \sum_{k=1}^n v_{ki} (\ln \Gamma_k - \ln \gamma_{ki}) \quad (2.77)$$

em que v_{ki} é o número de grupos do tipo k na molécula i, Γ_k é o coeficiente de atividade do grupo k na mistura e γ_{ki} é o coeficiente de atividade do grupo k na composição dentro de um grupo correspondendo ao componente puro i.

$$\ln \gamma^{comb-fv} = \ln \frac{\phi_i}{x_i^L} + 1 - \frac{\phi_i}{x_i^L} \quad (2.78)$$

$$\phi_i = \frac{x_i^L \left(V_i^{1/3} - V_{wi}^{1/3} \right)^{3,3}}{\sum_{j=1}^n x_j^L \left(V_j^{1/3} - V_{wi}^{1/3} \right)^{3,3}} \quad (2.79)$$

A não idealidade da fase sólida expressa por γ_i^S pode ser descrita pelo Modelo de Wilson descrito na Equação 2.80 (WILSON, 1964) e Modelo de UNIQUAC, Equações 2.81, 2.82 e 2.83, proposto por (ABRAMS e PRAUSNITZ, 1975).

$$\frac{g^E}{RT} = - \sum_{i=1}^n x_i^L \ln \left[\sum_{j=1}^n x_j^L \exp \left(- \frac{\lambda_{ij} - \lambda_{ii}}{RT} \right) \right] \quad (2.80)$$

$$\frac{g^E}{RT} = \sum_{i=1}^n x_i^L \ln \left(\frac{\Phi_i}{x_i^L} \right) + \frac{Z}{2} \sum_{i=1}^n q_i x_i^L \ln \frac{\theta_i}{\Phi_i} \quad (2.81)$$

$$\Phi_i = \frac{x_i^L r_i}{\sum_{j=1}^n x_j^L r_j} \quad (2.82)$$

$$\theta_i = \frac{x_i^L q_i}{\sum_{j=1}^n x_j^L q_j} \quad (2.83)$$

em que r_i , r_j , q_j e q_i são parâmetros estruturais do Modelo UNIQUAC.

COUTINHO (1998) usou o Modelo Modificado de UNIQUAC, que está descrito nas Equações 2.82, 2.83 e 2.84 para descrever a não-idealidade da fase sólida.

$$\begin{aligned} \frac{g^E}{RT} = & \sum_{i=1}^n x_i^L \ln \left(\frac{\Phi_i}{x_i^L} \right) + \frac{Z}{2} \sum_{i=1}^n q_i x_i^L \ln \frac{\theta_i}{\Phi_i} - \\ & \sum_{i=1}^n x_i^L q_i \ln \left[\sum_{j=1}^n \theta_j \exp \left(-\frac{\lambda_{ij} - \lambda_{ii}}{q_i RT} \right) \right] \end{aligned} \quad (2.84)$$

em que λ_{ij} e λ_{ii} são as energias de interação entre os componentes i e j e, i e i , respectivamente.

Diferente do modelo proposto por WILSON (1964) para descrever a não-idealidade da fase sólida, o modelo usado por COUTINHO (1998) permitiu que esse autor conseguisse descrever a coexistência de 3 ou 2 fases sólidas e uma fase líquida. A mistura considerada no estudo de COUTINHO (1998) é composta por n-decano, alcanos com número de carbonos entre 18 e 30, etilbenzeno e fluoreno. Esse autor ainda afirma que em misturas mais complexas é esperada a existência de mais fases sólidas.

Na Tabela 2.4 é apresentado um breve resumo dos modelos de precipitação de parafinas apresentados até este ponto.

Tabela 2.4: Modelos de precipitação de parafinas

| | | |
|----------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| | | (2) WON (1986) |
| | | (1) HANSEN <i>et al.</i> (1988) |
| Solução Sólida | (1) Ideal | (2) WON (1989) |
| | (2) Não-ideal | (2) PEDERSEN <i>et al.</i> (1991) |
| | | (2) SVENDSEN (1993) |
| | | (2) COUTINHO <i>et al.</i> (1995) |
| | LIRA-GALEANA <i>et al.</i> (1996) | |
| Multisólido | | PAN <i>et al.</i> (1997) |
| | | NICHITA <i>et al.</i> (2001) |
| | | SILVA (2013) |
| Múltiplas Soluções Sólidas | | COUTINHO (1998) |

No mercado existem *softwares* que calculam a TIAC e a quantidade de parafina precipitada, bem como, o efeito do transporte da parafina nas outras variáveis de interesse ao longo da linha de produção. Dentre esses, pode-se citar o *software* OLGA que, além de calcular a temperatura de aparecimento da parafina, calcula o volume de parafina precipitada e o efeito desse fenômeno na queda de pressão ao longo da linha de produção e na transferência de calor para a vizinhança. O OLGA considera os efeitos da difusão molecular, da dissolução, do transporte de parafina nas propriedades do óleo (SCHLUMBERGER, 2018a).

A empresa Schlumberger também desenvolveu um *software* de análise de fluido chamado dbrSOLIDS. Diferente do OLGA, esse *software* não realiza a análise da precipitação de parafina na queda de pressão e na transferência de calor. Esse *software* calcula a quantidade de parafina precipitada baseado na difusão molecular da parafina devido ao gradiente de temperatura formada entre o *bulk* do fase óleo e a parede dos dutos (SCHLUMBERGER, 2018b).

Outro *software* bastante utilizado no mercado é o PVTsim, o qual utiliza o simulador de precipitação de parafinas de fluido composicional, DepoWax. Esse simulador considera a difusão molecular como principal mecanismo para o transporte de moléculas. O efeito da precipitação de parafina na viscosidade da fase óleo também é investigada por esse simulador. Os resultados das simulações incluem o crescimento de cristais parafínicos com o tempo e como isso influencia o gradiente de pressão (CALSEP S/A, 2018).

Na Seção 2.3 são apresentados os principais modelos utilizados na literatura para descrever o escoamento bifásico unidimensional.

2.3 Escoamento Bifásico Unidimensional

O escoamento simultâneo das fases líquida e vapor em dutos pode acontecer durante o transporte do fluido do reservatório até as plataformas de petróleo, e seguindo mais adiante na cadeia do petróleo, até as refinarias (THOMAS, 2001). Assim, a indústria do petróleo requer o desenvolvimento de modelos que possam estimar de forma acurada e eficiente o teor de líquido presente (em inglês, *liquid holdup*) e a variação de pressão e temperatura ao longo desse processo. Esses cálculos são feitos através da aplicação dos balanços de massa, momento e energia nos sistemas de interesse (TEIXEIRA *et al.*, 2014).

TEIXEIRA (2016) usou três modelos para descrever o escoamento bifásico unidimensional: Modelo *Drift-Flux*, Modelo Homogêneo e Modelo de Dois Fluidos (em inglês, *Two-Fluid Model*). O último modelo considera as fases líquida e vapor separadamente, e é constituído por 6 equações diferenciais que envolvem o balanço de massa, momento e energia de cada fase além de três equações algébricas de transferência de massa, energia e quantidade de movimento na interface (ISHII e HIBIKI, 2011). O modelo desenvolvido por BEGGS e BRILL (1973), Modelo Homogêneo, calcula o gradiente de pressão em dutos para todos os ângulos de inclinação onde escoam sistemas bifásicos ou monofásicos. E por último, o modelo citado em HIBIKI e ISHII (2003), Modelo *Drift-Flux*, é formado por 4 equações diferenciais e uma equação cinemática constitutiva.

ISHII e HIBIKI (2011) ainda destaca que o Modelo de Dois Fluidos pode descrever com mais detalhe as interações entre as fases do que o Modelo *Drift-Flux*. TEIXEIRA (2016) comparou com dados experimentais disponíveis em MUKHERJEE (1979), os resultados da simulação de um escoamento fictício de uma corrente multi-componente de querosene com o objetivo de analisar a capacidade de predição de cada modelo. Contrariando a afirmação de ISHII e HIBIKI (2011), TEIXEIRA (2016) mostrou que o Modelo *Drift-Flux* foi capaz de acompanhar com mais acurácia os dados experimentais. Vale ressaltar que o conjunto de experimentos de MUKHERJEE (1979) e os dados usados por TEIXEIRA (2016) diferem apenas em uma variável importante, a velocidade superficial da fase vapor. No trabalho desenvolvido por TEIXEIRA (2016) provou-se a superioridade do Modelo *Drift-Flux* em relação aos outros dois modelos. Desta forma, o escoamento bifásico do fluido será descrito pelo Modelo *Drift-Flux* neste trabalho.

Quando comparado ao escoamento monofásico, no qual o escoamento é classificado em laminar, transicional e turbulento, a classificação do escoamento em sistemas bifásicos é baseada em mapas de regimes de escoamento. Esses mapas se baseiam na estrutura da interface entre as fases que estão escoando no meio.

TEIXEIRA *et al.* (2015) usou o mapa de regime de escoamento desenvolvido por MANDHANE *et al.* (1974) que prevê o regime de fluxo em escoamentos horizontais. Porém, a direção do escoamento em poços de petróleo é vertical. Na literatura, os mapas mais usados para prever o regime de fluxo em escoamentos verticais são: DUNS e ROS (1963) e ORKISZEWSKI (1967).

ORKISZEWSKI (1967) usou dois métodos (DUNS e ROS (1963); GRIFFITH e WALLIS (1961)) para prever a variação de pressão em poços verticais em 148 condições de poço e, em seguida, os resultados foram comparados com dados experimentais. Os métodos, praticamente, apresentaram o mesmo comportamento, porém para fluxo de massa baixo, o método desenvolvido por GRIFFITH e WALLIS (1961) mostrou-se ser mais acurado. Um ponto negativo do mapa desenvolvido por DUNS e ROS (1963) é o fato de que as variáveis que definem os limites entre os fluxos são representadas por gráficos cujas equações que representam os mesmos não são dadas. Nesse contexto, ORKISZEWSKI (1967) propôs limites que podem ser calculados com o uso das variáveis do Modelo *Drift-Flux* para prever o regime de fluxo em escoamentos verticais.

Segundo ORKISZEWSKI (1967) há, geralmente, quatro regimes de fluxo em escoamentos verticais: (1) Fluxo Bolha, (2) Fluxo Tamponado, (3) Fluxo Transicional e (4) Fluxo Misto. No (1) Fluxo Bolha, a tubulação está preenchida por líquido e o gás está presente como pequenas bolhas distribuídas aleatoriamente. No (2) Fluxo Tamponado, a fase líquida ainda é contínua e as bolhas de gás coalescem formando bolhas estáveis de, aproximadamente, o mesmo tamanho do diâmetro da tubulação. Na região do (3) Fluxo Transicional ocorre a transição entre a fase contínua líquida e gás. Nesse regime de escoamento, uma expressiva quantidade de líquido é arrastada pelo gás. Finalmente, no (4) Fluxo Misto, o gás se torna a fase contínua. A Figura 2.4 ilustra os regimes de fluxo estudados por esse autor.

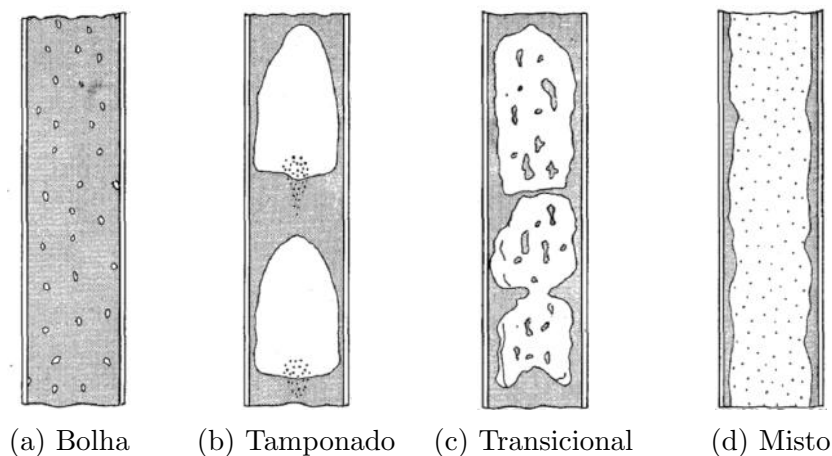


Figura 2.4: Regimes de Escoamento previsto em Escoamentos Verticais. Modificado de ORKISZEWSKI (1967).

BHAGWAT e GHAJAR (2014) afirmaram que os modelos matemáticos e gráficos desenvolvidos para estimar os vários regimes de escoamento são baseados em dados experimentais limitados e que, muitas vezes, os regimes de escoamento são baseados em aferições visuais, logo a acurácia desses modelos é baixa. Isto motivou esses autores a desenvolver correlações para o cálculo dos parâmetros do Modelo *Drift-Flux* que são independentes dos regimes de escoamento. A correlação proposta expressa os parâmetros de distribuição e a velocidade média ponderada pela fração de vazios em função do diâmetro e inclinação da tubulação, fração de vazios, fluxo volumétrico de ambas as fases (líquido e vapor) e as propriedades do fluido. A correlação se mostrou ser eficiente quando seus resultados foram comparados com diversos dados experimentais que englobam diversas condições de escoamento bifásico. O procedimento usado para o cálculo dos parâmetros do Modelo *Drift-Flux* está descrito no próximo capítulo. Neste trabalho, utilizou-se a metodologia desenvolvida por BHAGWAT e GHAJAR (2014) para o cálculo das variáveis de interesse.

Capítulo 3

Metodologia

Neste capítulo é descrita toda a modelagem desenvolvida para a simulação do escoamento bifásico em regime estacionário de óleos na configuração do sistema de produção de petróleo utilizada por NEMOTO *et al.* (2010) e a verificação da precipitação de parafinas.

3.1 Modelo Drift-Flux

O Modelo *Drift-Flux* é formado por quatro equações diferenciais que estão descritas nas Equações 3.1, 3.2, 3.3 e 3.4 representando, respectivamente, a equação da continuidade da mistura, a equação da conservação da quantidade de movimento, a equação da conservação de energia da mistura e a equação da continuidade da fase vapor e uma equação constitutiva descrita na Equação 3.5 (HIBIKI e ISHII, 2003).

$$\frac{d[\rho^m v^m]}{dx} = 0 \quad (3.1)$$

$$\frac{d[\rho^m (v^m)^2]}{dx} = -\frac{dP}{dx} - F_{mw} - \rho^m g \sin(\theta) - \frac{d}{dx} \left[\frac{\alpha^V \rho^L \rho^V}{\alpha^L \rho^m} (\hat{v}_v^{des})^2 \right] \quad (3.2)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[\rho^m v^m h^m]}{dx} = & \dot{Q}_{tw} - \frac{d}{dx} \left[\frac{\alpha^V \rho^V \rho^L}{\rho^m} (h^V - h^L) \hat{v}_v^{des} \right] \\ & + \left[v^m + \frac{\alpha^V (\rho^L - \rho^V)}{\rho^m} \hat{v}_v^{des} \right] \frac{dP}{dx} \end{aligned} \quad (3.3)$$

$$\frac{d[\alpha^V \rho^V v^m]}{dx} = \Gamma^V - \frac{d}{dx} \left[\frac{\alpha^V \rho^V \rho^L}{\rho^m} \hat{v}_v^{des} \right] \quad (3.4)$$

em que ρ^m , ρ^L e ρ^V são as massas específicas da mistura, fase líquida e fase vapor,

respectivamente; F_{mw} é a perda friccional de pressão; v^m é a velocidade de mistura; θ é o ângulo de inclinação da tubulação; α^V é a fração de vazios; h^m , h^V e h^L são as entalpias molares da mistura, fase vapor e fase líquida, respectivamente; \dot{Q}_{tw} é a taxa total de troca de calor com a mistura bifásica; Γ^V é a taxa de transferência de massa volumétrica entre as fases e \hat{v}_v^{des} é a velocidade de deslizamento unidimensional.

Além de correlações para o cálculos das propriedades físicas e transferência de calor, o modelo é constituído por equações para o cálculo da taxa de transferência de massa volumétrica entre as fases, Γ^V , e a velocidade de deslizamento unidimensional, \hat{v}_v^{des} . Com o objetivo de simplificar o modelo, TEIXEIRA *et al.* (2015) considerou que a transferência de massa na parede acontece somente devido a uma taxa de transferência de calor volumétrica para a vizinhança, \dot{Q}_w . Este sistema composto por equações diferenciais e algébricas é chamado de Sistemas de Equações Algébrico-Diferencial (em inglês, *Differential-Algebraic Equation*, ou *DAE's*). Na Seção 3.1.2 é abordado como se resolve este sistema de equações.

A equação constitutiva para o cálculo da velocidade de deslizamento unidimensional, \hat{v}_v^{des} , é calculada em função do parâmetro de distribuição C_0 e da velocidade de deslizamento média ponderada pela fração de vazios, $\langle \hat{v}_v^{des} \rangle_\alpha$, como mostra a Equação 3.5 (TEIXEIRA *et al.*, 2015).

$$\hat{v}_v^{des} = \langle \hat{v}_v^{des} \rangle_\alpha + (C_0 - 1) \langle j \rangle \quad (3.5)$$

em que $\langle j \rangle$ é a velocidade superficial da mistura.

Os parâmetros C_0 e $\langle \hat{v}_v^{des} \rangle_\alpha$ dependem do padrão de regime de escoamento, logo surge a necessidade da predição do regime de escoamento ao longo de todo o domínio da tubulação. As correlações usadas para o cálculo desses parâmetros são explicitadas na Seção 3.1.1.

3.1.1 Parâmetros do Modelo *Drift-Flux*

Como discutido na Seção 2.3, os parâmetros do Modelo *Drift-Flux* dependem do regime de fluxo, logo surge a necessidade de correlações que calculem o parâmetro de distribuição, C_0 , e velocidade de deslizamento média ponderada pela fração de vazios, $\langle \hat{v}_v^{des} \rangle_\alpha$ para os diferentes regimes de fluxo. Porém, BHAGWAT e GHAJAR (2014) afirmaram que a acurácia desses modelos é baixa, logo esses autores desenvolveram correlações que calculam os parâmetros do Modelo *Drift-Flux* independentemente dos regimes de fluxo, descritas a seguir.

O parâmetro de distribuição é calculado conforme a Equação 3.6.

$$C_0 = \frac{2 - (\rho^V / \rho^L)^2}{1 + (Re_{tp}/1000)^2} + \frac{\left[\left(\sqrt{(1 + (\rho^V / \rho^L)^2 \cos \theta) / (1 + \cos \theta)} \right)^{(1-\alpha)} + C_{o,1} \right]^{2/5}}{1 + (1000/Re_{tp})^2} \quad (3.6)$$

$$C_{o,1} = (0,2 - 0,2\sqrt{\rho^V / \rho^L}) \left[(2,6 - \beta_{BG})^{0,15} - \sqrt{f_{tp}} \right] (1 - X)^{1,5} \quad (3.7)$$

em que Re_{tp} é o número de Reynolds da mistura, X é a qualidade do escoamento bifásico, $C_{o,1}$ é uma variável adimensional, f_{tp} é o fator de fricção de Fanning e β_{BG} é a fração de fluxo volumétrico da fase vapor.

Segundo BHAGWAT e GHAJAR (2014), $C_{o,1}$ é igual a zero se as desigualdades descritas na Equação 3.8 forem satisfeitas.

$$0^\circ \geq \theta \geq -50^\circ \text{ e } Fr_{sg} \leq 0,1 \quad (3.8)$$

em que Fr_{sg} é o número de Froude, calculado de acordo com a Equação 3.12.

O número de Reynolds da mistura, Re_{tp} , e a fração de fluxo volumétrico da fase vapor, β_{BG} , são calculados por meio das Equações 3.9 e 3.10.

$$Re_{tp} = \frac{\langle j \rangle \rho^L D_{int}}{\mu^L} \quad (3.9)$$

em que D_{int} é o diâmetro interno do duto.

$$\beta_{BG} = \frac{\langle j^V \rangle}{\langle j^L \rangle + \langle j^V \rangle} \quad (3.10)$$

O fator de fricção de Fanning, f_{tp} , é calculado usando a Equação 3.11.

$$\frac{1}{\sqrt{f_{tp}}} = -4,0 \log_{10} \left(\frac{e/D_{int}}{3,7} + \frac{1,256}{Re_{tp} \sqrt{f_{tp}}} \right) \quad (3.11)$$

em que e é a rugosidade da parede do duto.

O número de Froude é calculado usando a Equação 3.12.

$$Fr_{sg} = \sqrt{\frac{\rho_V}{\rho_L - \rho_V}} \frac{\langle j \rangle}{\sqrt{gD_{int} \cos \theta}} \quad (3.12)$$

Neste caso, o ângulo θ é calculado em relação à direção horizontal.

A $\langle \hat{v}_v^{des} \rangle_\alpha$ é calculada conforme a Equação 3.13.

$$\langle \hat{v}_v^{des} \rangle_\alpha = (0,35 \sin \theta + 0,45 \cos \theta) \sqrt{\frac{gD_{int}(\rho_L - \rho_V)}{\rho_L}} (1 - \alpha)^{0,5} C_2 C_3 C_4 \quad (3.13)$$

em que as variáveis C_2 e C_3 podem ser calculadas conforme as Equações 3.14 e 3.15, respectivamente. A variável C_4 pode ser definida pelas Equações 3.17 e 3.18

$$C_2 = \begin{cases} \left(\frac{0,434}{\log_{10}(\mu_L/0,001)} \right)^{0,15} & (\mu_L/0,001) \geq 10 \\ 1 & (\mu_L/0,001) \leq 10 \end{cases} \quad (3.14)$$

$$C_3 = \begin{cases} (La/0,025)^{0,9} & La < 0,025 \\ 1 & La \geq 0,025 \end{cases} \quad (3.15)$$

em que a variável de Laplace, La , é descrita pela Equação 3.16.

$$La = \sqrt{\frac{\sigma/(g(\rho_L - \rho_V))}{D_{int}}} \quad (3.16)$$

$$C_4 = 1 \quad (3.17)$$

$$C_4 = -1, \text{ se } 0^\circ > \theta \geq -50^\circ \text{ e } Fr_{sg} \leq 0,1 \quad (3.18)$$

O procedimento descrito nesta seção foi utilizado no presente trabalho para o cálculo dos parâmetros do Modelo *Drift-Flux*: parâmetro de distribuição, C_0 e a velocidade de deslizamento média ponderada pela fração de vazios, $\langle \hat{v}_v^{des} \rangle_\alpha$.

3.1.2 Sistema Algébrico-Diferencial

Nesta seção são apresentadas as definições e o método de resolução do sistema algébrico-diferencial usado no presente trabalho.

Como apresentado anteriormente, o sistema de equações é composto por equações diferenciais ordinárias (EDOs), as quais são compostas pelas equações unidimensionais de conservação para o escoamento bifásico, bem como, equações algébricas, representadas pelas equações constitutivas do Modelo *Drift-Flux*. A forma geral deste sistema está descrita na Equação 3.19 (BRENAN *et al.*, 1987).

$$F(x, y(x), y'(x)) = 0 \quad (3.19)$$

Segundo BRENAN *et al.* (1987), uma alternativa para a solução destes sistemas seria transformá-lo em um sistema de EDOs, transformando as restrições algébricas, ou equações constitutivas, em EDOs através da diferenciação das variáveis algébricas. Entretanto, este procedimento é evitado devido ao custo computacional gerado. A abordagem Algébrico-Diferencial também pesa a favor do equilíbrio entre o custo computacional e a acurácia do modelo, justificativa usada por TEIXEIRA (2016) para a escolha do Modelo *Drift-Flux*. Neste contexto, surge o Método BDF (em inglês, *Backward Differentiation Formulas*), o método mais popular e estudado da classe dos métodos multipasso usados na resolução de sistemas algébrico-diferenciais (BRENAN *et al.*, 1987).

A forma mais simples do Método BDF consiste em aplicar o Método de Euler Implícito através do qual as equações diferenciais são substituídas por aproximações realizadas através da diferença atrasada (em inglês, *backward difference*) com passo h . Este procedimento resulta em um sistema de equações algébricas não-lineares sendo $y_n \approx y(x_n)$ resolvido pelo Método de Newton a cada passo.

A generalização deste procedimento para ordens superiores é ilustrada na Equação 3.20 em que a resolução do sistema algébrico-diferencial usando o Método BDF consiste na aplicação do Método de "Passo k ", em que $y'(x)$ é substituído pela derivada de um polinômio interpolador de grau k que satisfaz a Equação 3.19. Este procedimento resulta em um sistema de equações algébricas não-lineares em que y_n é resolvido pelo Método de Newton a cada passo.

$$F(x_n, y_n(x_n), P'(x_n)) = 0 \quad (3.20)$$

Esse método escolhido por TEIXEIRA *et al.* (2015) e que foi utilizado neste

trabalho está implementado no software DASSLC SECCHI (2012) com passo e ordem variáveis. Como dito anteriormente, a acurácia do problema é importante para descrever o escoamento de um fluido, logo deve-se estimar com cuidado os erros de truncamento para que seja feito o ajuste do passo de integração, o qual é variável no método escolhido.

Um problema encontrado na resolução do modelo matemático, Modelo *Drift-Flux*, está ligado à necessidade do uso da função *IF-ELSE*, por exemplo, no cálculo das variáveis das correlações propostas por BHAGWAT e GHAJAR (2014). Segundo TEIXEIRA (2016), a utilização dessas estruturas é desaconselhável, uma vez que geram descontinuidade no modelo ao longo da solução numérica do mesmo. Logo, TEIXEIRA *et al.* (2014) usou a técnica de regularização proposta por VIEIRA e BISCAIA JR (2001) aplicada a equações do tipo da Equação 3.21.

$$z(x) = \begin{cases} z_1(x), & p(x) \geq p_{max} \\ z_2(x) & p(x) < p_{max} \end{cases} \quad (3.21)$$

Na qual a representação desta desigualdade é feita através de uma equação algébrica contínua como mostra a Equação 3.22.

$$z(x) = \eta(p(x) - p_{max}; \varepsilon)z_1(x) + [1 - \eta(p(x) - p_{max}; \varepsilon)]z_2(x) \quad (3.22)$$

em que $\eta(arg; \varepsilon)$ é uma função de regularização contínua avaliada em um argumento escalar e um parâmetro denominados arg e ε , respectivamente. Com o objetivo de que a Equação 3.22 reproduza a Equação 3.21, a função de regularização contínua é definida como mostra a Equação 3.23.

$$\eta(arg; \varepsilon) = \frac{1 + \tanh(arg/\varepsilon)}{2} = \begin{cases} 1, & arg > +\xi \\ 0, & arg < -\xi \end{cases} \quad (3.23)$$

em que $0 < \xi \ll 1$. A variável ξ é uma função do parâmetro ε , o qual deve ser ajustado para o problema de interesse tal que o intervalo $[-\xi, +\xi]$ seja pequeno suficiente para que a diferença entre as Equações 3.21 e 3.22 possam ser desprezadas.

3.2 Propriedades Termodinâmicas

Neste trabalho foi utilizado o modelo desenvolvido por NICHITA *et al.* (2001) para o cálculo do equilíbrio líquido-sólido, utilizando o critério de estabilidade disponível em LIRA-GALEANA *et al.* (1996) para o cálculo da temperatura de aparecimento da parafina. Todas as correlações referentes ao equilíbrio líquido-sólido estão descritas na Seção 2.1.

3.2.1 Equilíbrio Líquido-Vapor

O cálculo das frações molares das fases líquida e vapor, x^L e x^V , respectivamente, e da fração vaporizada, β , é baseado em um método iterativo utilizando a Equação de Rachford-Rice. Na literatura esse problema é chamado de Cálculo de *Flash* (P, T) (RIAZI, 2005; SMITH *et al.*, 2007).

Primeiramente, obtiveram-se estimativas iniciais da constante de equilíbrio dos componentes, $K_{inicial\ i}$, usando a correlação de Wilson. Essa correlação está descrita na Equação 3.24.

$$K_{inicial\ i} = \frac{P_{ci}}{P} \exp \left[5,37(1 + \omega_i) \left(1 - \frac{T_{ci}}{T} \right) \right] \quad (3.24)$$

em que T_{ci} é a temperatura crítica do componente i e ω_i é o fator acêntrico do componente i .

Em seguida, calcula-se o valor da função $f(\beta)$ que está descrita na Equação 3.25. Esta equação é conhecida como Equação de Rachford-Rice. A estimativa inicial para o valor de β utilizada no presente trabalho é igual à 0,5.

$$f(\beta) = \sum_{i=1} \frac{z_i(K_i - 1)}{1 + \beta(K_i - 1)} \quad (3.25)$$

em que z_i é a composição global do componente i .

Em seguida, calcula-se a derivada em relação a β , o que resulta na Equação 3.26.

$$\frac{df(\beta)}{d\beta} = - \sum_{i=1} \frac{z_i(K_i - 1)^2}{[1 + \beta(K_i - 1)]^2} \quad (3.26)$$

Com o auxílio do método iterativo de Newton calcula-se, finalmente, o novo valor de β conforme a Equação 3.27.

$$\beta_{novo} = \beta_{velho} - \frac{f(\beta_{velho})}{\frac{df(\beta_{velho})}{d\beta_{velho}}} \quad (3.27)$$

em que β_{velho} é a estimativa inicial da fração vaporizada da mistura e β_{novo} é a fração vaporizada da mistura.

Esse procedimento é repetido até que o erro absoluto seja menor que uma dada tolerância, em outras palavras, diz-se que o problema convergiu. A Equação 3.28 descreve a tolerância, $\varepsilon_\beta = 10^{-6}$, usada neste trabalho.

$$|\beta_{novo} - \beta_{velho}| < \varepsilon_\beta \quad (3.28)$$

em que ε_β é a tolerância absoluta.

Depois que o Cálculo de *Flash*(P, T) convergir, o próximo passo é calcular as frações molares de cada componente nas fases líquida e vapor como mostram as Equações 3.29 e 3.30.

$$x_i^L = \frac{z_i}{1 + \beta(K_i - 1)} \quad (3.29)$$

$$x_i^V = K_i x_i^L \quad (3.30)$$

Em seguida, deve-se calcular a razão entre os coeficientes de fugacidades das fases líquida e vapor usando a equação de estado e, novamente, com o uso destes valores calcular um novo valor para a constante de equilíbrio até que a tolerância descrita na Equação 3.31 seja obedecida. O valor da tolerância utilizado neste trabalho é igual à 10^{-5} .

$$\sum_{i=1} \left[\left(\frac{K_{inovo}}{K_i} - 1 \right)^2 \right] < \varepsilon_K \quad (3.31)$$

em que ε_K é a tolerância relativa.

Neste caso, o coeficiente de fugacidade de cada componente deve ser calculado utilizando uma equação de estado. Neste trabalho foi usada a equação de estado

proposta por ROBINSON *et al.* (1985), mais conhecida como PR EOS, bem como, SRK a EOS proposta por SOAVE (1972). REID *et al.* (1987) definiram uma correlação geral para as equações de estado cúbicas, como mostram as Equações 3.32 e 3.33.

$$P = \frac{RT}{V - b_i} - \frac{a_i}{V^2 + u_1 b_i V + u_2 b_i^2} \quad (3.32)$$

$$a_i = a_{ci} \alpha_i \quad (3.33)$$

em que b_i , a_i , α_i e a_c são os parâmetros da EOS.

Nas Tabelas 3.1 e 3.2 são mostradas as correlações para o cálculo dos parâmetros das EOSs usadas neste trabalho.

Tabela 3.1: Parâmetros da equação de PR.

| | |
|------------|--|
| a_{ci} | $(0,45724R^2T_{ci}^2)/(P_{ci})$ |
| b_i | $(0,07780RT_{ci})/(P_{ci})$ |
| α_i | $\left[1 + f_{w_i}(1 - T_{ri}^{1/2})\right]^2$ |
| f_{w_i} | $(0,37464 + 1,54226w_i - 0,2699w_i^2)$ |
| u_1 | 2 |
| u_2 | -1 |
| Ω_o | 0,45748 |

T_{ri} : temperatura reduzida do componente i

Em seguida, deve-se calcular os valores dos parâmetros das EOSs nas fases líquida ou vapor utilizando os parâmetros calculados para os componentes puros dada a composição de cada componente nesta fase seguindo as Regras de Mistura. Segundo, RIAZI (2005) o método mais usado é a Regra de Mistura Quadrática. Este método está ilustrado nas Equações 3.34, 3.35 e 3.36. Este foi o método utilizado no presente trabalho.

Tabela 3.2: Parâmetros da equação de SRK.

| | |
|------------|--|
| a_{ci} | $(0,42748R^2T_{ci}^2)/(P_{ci})$ |
| b_i | $(0,08664RT_{ci})/(P_{ci})$ |
| α_i | $\left[1 + f_{w_i}(1 - T_{ri}^{1/2})\right]^2$ |
| f_{w_i} | $(0,48 + 1,574w_i - 0,176w_i^2)$ |
| u_1 | 1 |
| u_2 | 0 |
| Ω_o | 0,42748 |

$$a_{mist} = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N x_i^\alpha x_j^\alpha a_{ij} \quad (3.34)$$

$$b_{mist} = \sum_{i=1}^N x_i^\alpha b_i \quad (3.35)$$

$$a_{ij} = (a_i a_j)^{1/2} (1 - k_{ij}) \quad (3.36)$$

em que N é o número de componentes na mistura; k_{ij} é o parâmetro de interação binária que está descrito nas Equações 3.37, 3.38 e 3.39 e; a_{mist} , b_{mist} e a_{ij} são os parâmetros da mistura na fase alfa.

Em uma mistura composta somente por hidrocarbonetos, o valor de k_{ij}^α é igual a zero quando o tamanho das cadeias carbônicas dos hidrocarbonetos é similar, caso contrário esse valor não pode ser ignorado. Em interações entre hidrocarbonetos e não-hidrocarbonetos, o valor deste parâmetro de interação tem um efeito significativo nos cálculos do equilíbrio líquido-vapor (RIAZI, 2005). Portanto, neste trabalho o valor deste parâmetro não deve ser ignorado visto que fluidos situados no reservatório de petróleo são compostos por gases leves (metano), bem como, fluidos pesados com cadeias carbônicas longas. As correlações utilizadas para o cálculo de k_{ij} foram propostas por PAN *et al.* (1997) e estão descritas nas Equações 3.37, 3.38 e 3.39.

O parâmetro de interação binária entre metano e outro hidrocarboneto pode ser calculada através da Equação 3.37 e entre alcanos normais pode ser calculado através das Equações 3.38 e 3.39. A Tabela 3.3 mostra os valores deste parâmetros para a interação entre gás carbônico e alguns hidrocarbonetos, bem como, nitrogênio e alguns hidrocarbonetos.

$$k_{c1,j} = 0,0289 + 1,633 \times 10^{-4} MM_j \quad (3.37)$$

$$k_{ij} = 6,872 \times 10^{-2} + 3,6 \times 10^{-6} MM_i^2 - 8,1 \times 10^{-4} MM_i - 1,04 \times 10^{-4} MM_j$$

$$(MM_i < 255 \text{ e } MM_i < MM_j) \quad (3.38)$$

$$k_{ij} = 0 \quad (MM_i \leq MM_j \text{ e } MM_i \geq 255) \quad (3.39)$$

Tabela 3.3: k_{ij} entre CO_2 e hidrocarbonetos, bem como, N_2 e hidrocarbonetos.

| | Metano | Etano | Propano | i-Butano ou n-Butano | i-Pentano ou n-Pentano | n-Hexano |
|--------|--------|-------|---------|-------------------------|---------------------------|----------|
| CO_2 | 0,103 | 0,130 | 0,135 | 0,130 | 0,125 | 0,150 |
| N_2 | 0,031 | 0,042 | 0,091 | 0,095 | 0,095 | 0,120 |

A Equação 3.32 pode ser reescrita de forma a torná-la cúbica em termo da variável Z , fator de compressibilidade, como mostram as Equações 3.41, 3.42 e 3.43. Cabe ressaltar que o fator de compressibilidade é um parâmetro adimensional descrito na Equação 3.40 (RIAZI, 2005).

$$Z = \frac{PV}{RT} \quad (3.40)$$

$$(Z)^3 - (1 + B - u_1 B)(Z)^2 + [A + u_2(B)^2 - u_1 B - u_1(B)^2](Z) - AB - u_2(B)^2 - u_2(B)^3 = 0 \quad (3.41)$$

$$A = \frac{a_{mist}P}{R^2T^2} \quad (3.42)$$

$$B = \frac{b_{mist}P}{RT} \quad (3.43)$$

As equações acima são usadas para um dado T , P e z . Como a 3.41 é uma equação cúbica, têm-se três raízes como resultado desta igualdade. Se existem três raízes reais e diferentes, as raízes com o menor e maior valor correspondem ao fator de compressibilidade da fase líquida e vapor, respectivamente. O fator de compressibilidade das fases líquida e vapor estão representados como, respectivamente por Z^L e Z^V .

O cálculo do coeficiente de fugacidade do componente i na mistura (fase líquida ou vapor) é realizado com base na Equações 3.44.

$$RT \ln \phi_i = \int_{V^t}^{\infty} \left[\left(\frac{dP}{dn_i} \right)_{T, V, n_{j \neq i}} - \frac{RT}{V^t} \right] dV^t - \ln Z \quad (3.44)$$

Como para as equações de estado, FIROOZABADI (1999) também apresentou uma correlação geral para o cálculo da coeficiente de fugacidade.

$$\ln \phi_i = \frac{b_i}{b_{mist}}(Z - 1) - \ln(Z - B) + \frac{A}{B\sqrt{u_1^2 - u_2^2}} \left(\frac{b_i}{b_{mist}} - \frac{2a_i^{1/2}}{A} \sum_j x_j^L a_j^{1/2} (1 - k_{ij}) \right) \\ \ln \frac{2Z + B(u_1 + \sqrt{u_1^2 - 4u_2})}{2Z + B(u_1 - \sqrt{u_1^2 - 4u_2})} \quad (3.45)$$

Após obter os coeficiente de fugacidade de todos os componentes nas fases líquida e vapor, calcula-se a nova constante de equilíbrio de acordo com a Equação 3.46. Todo este procedimento será realizado até que a tolerância descrita na Equação 3.31 seja obedecida.

$$K_i = \frac{\phi_i^L}{\phi_i^V} \quad (3.46)$$

A Figura 3.1 ilustra o procedimento descrito nesta seção.

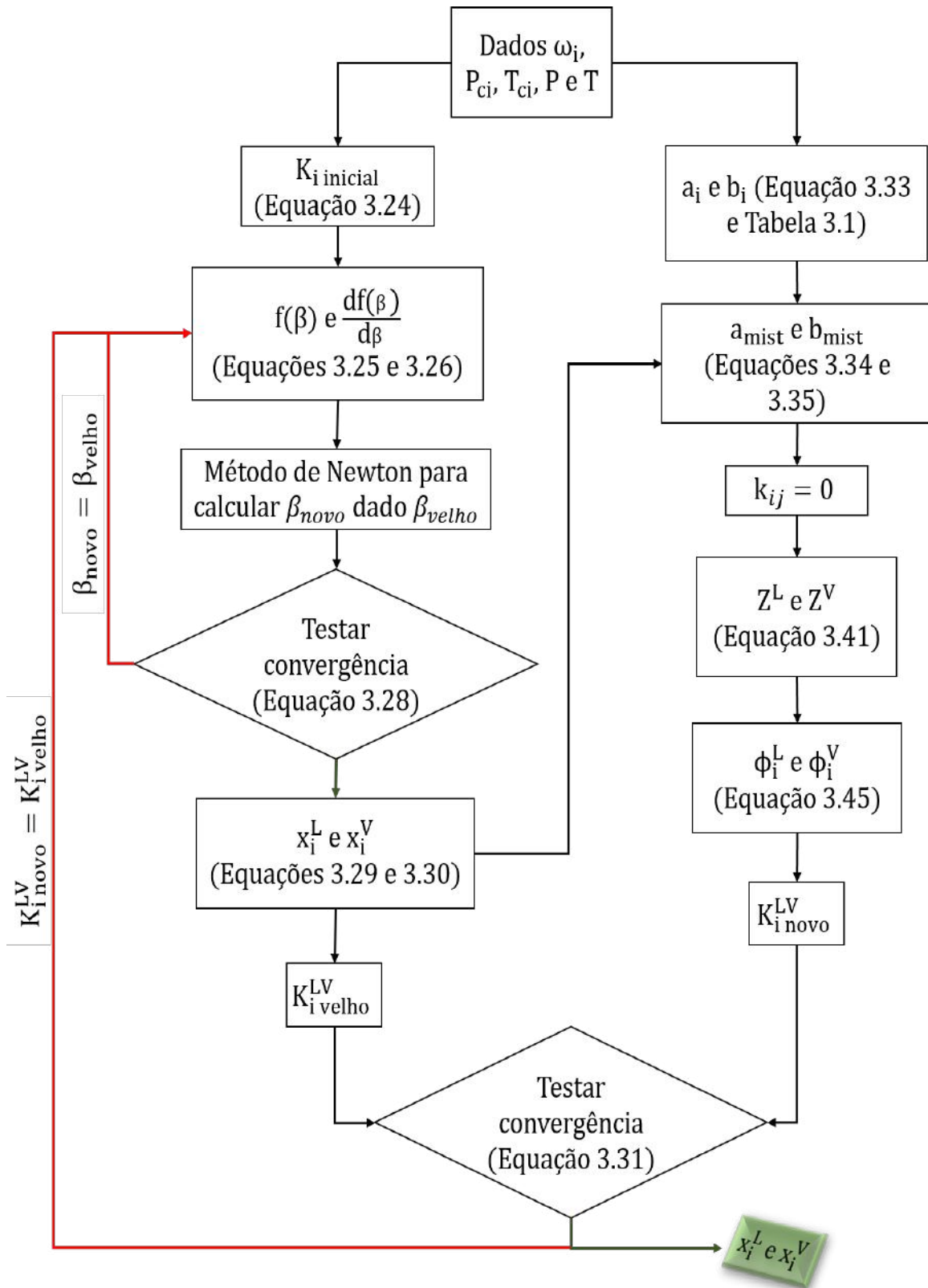


Figura 3.1: Descrição do Cálculo de *Flash* (P, T).

3.2.2 Entalpia e Entropia

As propriedades dos gases ideais podem ser determinadas a partir das capacidades caloríficas de gás ideal correspondentes e da equação de estado $PV = RT$. Para o cálculo das propriedades de um gás real, usa-se a chamada Propriedade Residual que é a diferença entre a propriedade do gás no estado real e ideal, como mostra a Equação 3.47 (REID *et al.*, 1987).

$$H - H^o = (A - A^o) + T(S - S^o) + RT(Z - 1) \quad (3.47)$$

em que o sobrescrito o representa o estado de referência.

Sendo assim, para qualquer equação de estado explícita em P, pode-se chegar às correlações que calculam as propriedades residuais (REID *et al.*, 1987). As Equações 3.48, 3.49 e 3.50 descrevem as correlações usadas neste trabalho. Vale ressaltar que estas correlações são válidas para equações de estado cúbicas.

$$\frac{da}{dT} = -\frac{R}{2} \left(\frac{\Omega_o}{T} \right)^{\frac{1}{2}} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N z_i z_j (1 - k_{ij}) \left[f_{w_j} \left(\frac{a_i T_{cj}}{P_{cj}} \right)^{\frac{1}{2}} f_{w_i} \left(\frac{a_j T_{ci}}{P_{ci}} \right)^{\frac{1}{2}} \right] \quad (3.48)$$

$$S - S^o = R \ln \frac{Z - B}{Z} - \frac{1}{b_{mist} \sqrt{u_1^2 - 4u_2}} \frac{da}{dT} \ln \frac{2Z + B(u_1 - \sqrt{u_1^2 - 4u_2})}{2Z + B(u_1 + \sqrt{u_1^2 - 4u_2})} \quad (3.49)$$

$$A - A^o = \frac{a_{mist}}{b_{mist} \sqrt{u_1^2 - 4u_2}} \ln \frac{2Z + B(u_1 - \sqrt{u_1^2 - 4u_2})}{2Z + B(u_1 + \sqrt{u_1^2 - 4u_2})} - RT \ln \frac{Z - B}{Z} \quad (3.50)$$

em que Ω_o é um parâmetro referente à uma equação de estado específica. Seu valor está descrito nas Tabelas 3.1 e 3.2.

Uma outro cálculo necessário é a variação da entalpia (integral do calor específico) de um gás ideal puro, pois somando-o à entalpia residual, tem-se a variação entalpia da fase alfa. O procedimento utilizado neste trabalho é recomendado pelo API (1997) e está descrito na Equação 3.51.

$$\int_{T^o}^T c_p^o(\eta) d\eta = B + 2C(T - T^o) + 3D(T - T^o)^2 + 4E(T - T^o)^3 + 5F(T - T^o)^4 \quad (3.51)$$

em que T^o é a temperatura de referência, igual a 298K e P^o é a pressão de referência igual a 1 bar.

Sendo assim, as entalpias das fases líquida e vapor foram calculadas seguindo o procedimento explicitado nesta seção.

3.3 Transferência de Calor

Quando a mistura de hidrocarbonetos que está no reservatório entra no poço e começa a escoar até a superfície, ela começa a perder calor para meios externos. Se o duto estiver exposto ao meio-ambiente, o que acontece em dutos que levam os fluidos das plataformas de petróleo até as refinarias (TEIXEIRA, 2016), a taxa de troca de calor entre a tubulação e o meio-ambiente alcança o estado estacionário. Porém, especificamente, a transferência de calor através de uma formação rochosa é um processo transiente que ocorre por condução (BRILL e MUKHERJEE, 1999). Neste trabalho, considerou-se o escoamento turbulento o suficiente para promover intensa transferência de calor convectiva entre o fluido e a parede dos dutos, de modo que a temperatura média da seção transversal do tubo da formulação unidimensional representa bem a temperatura do fluido na respectiva posição axial. Devido ao fato de que o modelo que descreve a transferência de massa entre as fases e a variação de temperatura e pressão do fluido é considerado neste trabalho em regime estacionário, considerou-se que a temperatura da vizinhança também não varia com o tempo.

O fluxo de transferência de calor entre o fluido e a vizinhança (em W/m^2) é descrito pela Equação 3.52.

$$\dot{Q}_w = U_{calor}(T_{viz} - T) \quad (3.52)$$

em que U_{calor} é o coeficiente global de transferência de calor e T_{viz} é a temperatura da vizinhança.

A taxa de transferência de calor entre qualquer superfície sólida acontece por condução e pode ser descrita pela Lei de Fourier, Equação 3.53. Segundo, INCROPERA *et al.* (2002), \dot{q}_w (em W), a taxa de calor que está sendo conduzido radialmente através de um sólido com condutividade térmica, é constante na direção radial.

$$\dot{q}_w = -2\pi r L k \frac{dT}{dr} \quad (3.53)$$

em que L é o comprimento do tubo, k e r são a condutividade térmica e o raio do tubo, respectivamente.

Segundo INCROPERA *et al.* (2002), a distribuição de temperatura associada à condução radial através de uma parede cilíndrica é logarítmica, não linear, como mostra a Equação 3.54.

$$T(r) = \frac{T_1 - T_2}{\ln(r_1/r_2)} \ln \frac{r}{r_2} + T_2 \quad (3.54)$$

em que T_1 e T_2 são as temperaturas das superfícies 1 e 2, respectivamente. r_1 e r_2 são os raios das superfícies 1 e 2, respectivamente.

Substituindo a Equação 3.54 na Lei de Fourier, Equação 3.53, obtém-se a expressão descrita na Equação 3.55.

$$\dot{q}_w = \frac{2\pi Lk(T_1 - T_2)}{\ln(r_2/r_1)} \quad (3.55)$$

Sabendo que a resistência térmica de uma superfície é dada pela razão entre a diferença de temperatura e a taxa de troca de calor, pode-se afirmar que para a condução radial através de um sólido, a resistência térmica, R_{cond} pode ser descrita pela Equação 3.56.

$$R_{cond} = \frac{\ln(r_2/r_1)}{2\pi Lk} \quad (3.56)$$

A taxa de transferência de calor por convecção, ou seja, entre a superfície externa do cilindro e a lâmina d'água, pode ser descrita pela Lei de Resfriamento de Newton que está descrita na Equação 3.57. Sendo assim, a resistência térmica de um fluido para a convecção radial é dada pela Equação 3.58 (INCROPERA *et al.*, 2002).

$$\dot{q}_{w\ conv} = 2\pi r L h_{viz} \Delta T \quad (3.57)$$

em que h_{viz} é a coeficiente convectivo da vizinhança da tubulação.

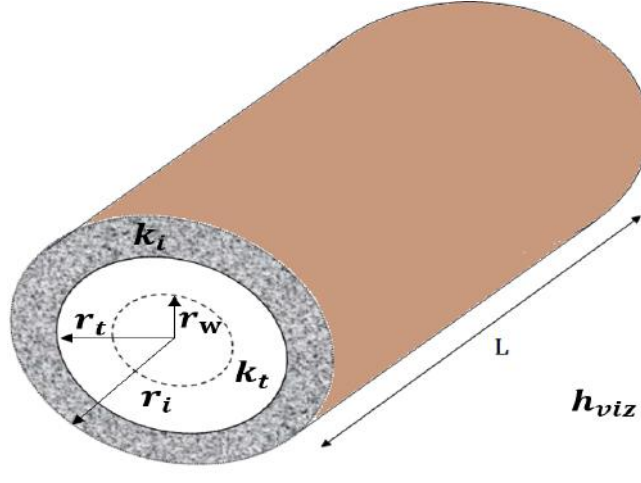


Figura 3.2: Tubulação cilíndrica com isolamento.

$$R_{conv} = \frac{1}{h_{viz} 2\pi r_i L} \quad (3.58)$$

A taxa de transferência de calor também pode ser apresentada em termos de um coeficiente global de transferência de calor, como mostra a Equação 3.59.

$$\dot{q}_w = \frac{T - T_{viz}}{R_{total}} = U_{calor} A_i (T - T_{viz}) \quad (3.59)$$

em que A_i é a área da superfície interna e R_{total} é a resistência térmica total.

O sistema considerado neste presente trabalho é ilustrado na Figura 3.2, onde r_t é o raio externo do tubo, r_w é o raio interno do tubo, r_i é o raio externo do pipe mais a espessura do isolamento, a espessura do tubo é igual à $r_t - r_w$, k_t é a condutividade térmica do material do tubo e k_i é a condutividade térmica do isolamento. Sendo assim, a Equação 3.59 pode ser reescrita como mostra a Equação 3.60.

$$\dot{q}_w = \frac{T - T_{viz}}{\frac{\ln(r_t/r_w)}{2\pi L k_t} + \frac{\ln(r_i/r_t)}{2\pi L k_i} + \frac{1}{h_{viz} 2\pi r_i L}} \quad (3.60)$$

Definindo U_{calor} em termos da área da superfície interna, $A_i = 2\pi \frac{D_{int}}{2} L$, obtém-se a Equação 3.61.

$$U_{calor} = \frac{2}{D_{int}} \left(\frac{\ln(r_t/r_w)}{k_t} + \frac{\ln(r_i/r_t)}{k_i} + \frac{1}{h_{viz} r_i} \right)^{-1} \quad (3.61)$$

em que $D_{int} = 2r_w$.

A taxa total de troca de calor com a mistura bifásica (em W/m^3) é calculada através da Equação 3.62.

$$\dot{Q}_{tw} = 4 \frac{\dot{Q}_w}{r_w} \quad (3.62)$$

3.4 Cálculo das Propriedades Físicas

As propriedades físicas dos componentes puros foram obtidas na literatura, as referências estão descritas na Tabela 3.4. Os valores das propriedades utilizadas neste trabalho podem ser encontrados no Apêndice A. Vale ressaltar que as unidades de todas as variáveis devem estar no Sistema Internacional de Unidades (SI).

Tabela 3.4: Propriedades físicas dos componentes puros.

| | |
|-----------------------------|----------------------------|
| P_c, T_c, V_c, w e MM_i | API (1997) |
| w_{SRK} e V° | HANKINSON e THOMSON (1979) |
| Z_{RA} | SPENCER e DANNER (1972) |
| $Parachor$ | QUAYLE (1953) |

3.4.1 Fase Líquida

3.4.1.1 Massa específica

THOMSON *et al.* (1982) usaram a Equação 3.63 para o cálculo da massa específica da fase líquida.

$$\rho^L = \frac{MM^L}{V_m} \quad (3.63)$$

Segundo RIAZI (2005), quando o sistema está escoando em pressões acima de 50 bar, não se pode ignorar o efeito da pressão sobre o volume dos líquidos. Logo, surge a necessidade de uma correlação que leve em consideração o efeito da pressão sobre o volume dos líquidos. Sendo assim, THOMSON *et al.* (1982) recomendaram o uso da Equação de Tait que está descrita na Equação 3.64 para o cálculo do volume molar da mistura, V_m . Estes autores também desenvolveram uma correlações para o cálculo dos parâmetros B , C e $\hat{\epsilon}$ como mostram as Equações 3.65, 3.67 e 3.66,

respectivamente. De acordo com THOMSON *et al.* (1982), parte da capacidade de predição da Equação 3.64 é devido à correlação usada para o cálculo do parâmetro \hat{e} .

$$V_m = V_{sat_m} \left(1 - C \ln \frac{B + P}{B + P_{sm}} \right) \quad (3.64)$$

$$\frac{B}{P_{cm}} = -1 + \hat{a}(1 - T_{rm})^{1/3} + \hat{b}(1 - T_{rm})^{2/3} + \hat{d}(1 - T_{rm}) + \hat{e}(1 - T_{rm})^{4/3} \quad (3.65)$$

$$\hat{e} = \exp(\hat{f} + \hat{g}w_{SRK_m} + \hat{h}w_{SRK_m}^2) \quad (3.66)$$

$$C = \hat{j} + \hat{k}w_{SRK_m} \quad (3.67)$$

em que os valores dos parâmetros (\hat{a} , \hat{b} , \hat{d} , \hat{f} , \hat{g} , \hat{h} , \hat{j} e \hat{k}) estão descritos na Tabela 3.5; w_{SRK_m} é o fator acêntrico da mistura que pode ser calculado segundo a Equação 3.70; P_{cm} é a pressão crítica da mistura que pode ser calculada segundo a Equação 3.68; T_{rm} é a temperatura reduzida da mistura que pode ser calculada segundo a Equação 3.71; P_{sm} é a pressão de vapor ou saturação calculada através da correlação descrita em API (1997), Equação 3.78.

Tabela 3.5: Valores dos parâmetros

| | |
|-----------|-----------|
| \hat{a} | -9,070217 |
| \hat{b} | 62,45326 |
| \hat{d} | -135,1102 |
| \hat{f} | 4,79594 |
| \hat{g} | 0,250047 |
| \hat{h} | 1,14188 |
| \hat{j} | 0,0861488 |
| \hat{k} | 0,0344483 |

A seguir estão descritas as Regras de Mistura para o cálculo das propriedades críticas e físicas da fase líquida.

$$P_{cm} = \frac{Z_{RAm}RT}{V_m^\circ} \quad (3.68)$$

em que Z_{RAm} é o fator de compressibilidade da mistura que pode ser calculado através da Equação 3.69 e V_m° é o volume característico da mistura dado pela Equação 3.74.

$$Z_{RAm} = 0,29056 - 0,08775w_{SRK m} \quad (3.69)$$

$$w_{SRK m} = \sum_{i=1}^N x_i^L w_{SRK i} \quad (3.70)$$

$$T_{rm} = \frac{T}{T_{cm}} \quad (3.71)$$

em que T_{cm} é a temperatura crítica da mistura calculada pela Equação 3.72.

$$T_{cm} = \frac{\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N x_i^L x_j^L V_{ij}^{\circ} T_{cij}}{V_m^{\circ}} \quad (3.72)$$

em que o termo $V_{ij}^{\circ} T_{cij}$ pode ser calculado através da Equação

$$V_{ij}^{\circ} T_{cij} = \sqrt{V_i^{\circ} T_{ci} V_j^{\circ} T_{cj}} \quad (3.73)$$

em que V_i° é volume característico de COSTALD do componente i . Estes valores podem ser encontrados em HANKINSON e THOMSON (1979).

A Equação 3.74 foi utilizada para o cálculo do volume característico da mistura, V_m° .

$$V_m^{\circ} = \frac{1}{4} \left(\sum_{i=1}^N x_i^L V_i^{\circ} + 3 \left(\sum_{i=1}^N V_i^{\circ 2/3} \right) \left(\sum_{i=1}^N x_i^L V_i^{\circ 1/3} \right) \right) \quad (3.74)$$

De acordo com HANKINSON e THOMSON (1979), o fator acêntrico nas equações acima tem o subscrito SRK devido ao fato de que esse valores foram calculado com o auxílio da equação desenvolvida por SOAVE (1972). Em seu trabalho, HANKINSON e THOMSON (1979) calculou o fator acêntrico de mais de 200 compostos, entre eles os que serão estudados neste trabalho, os compostos parafínicos.

Para uma mistura na fase líquida, V_{sat_m} na Equação 3.64 foi calculado segundo a correlação desenvolvida por HANKINSON e THOMSON (1979) que está descrita na Equação 3.75.

$$V_{sat_m} = V_m^{\circ} V_R^{(0)} \left[1 - w_{SRK m} V_R^{(1)} \right] \quad (3.75)$$

$$V_R^{(0)} = 1 + \hat{a}(1 - T_{rm})^{1/3} + \hat{b}(1 - T_{rm})^{2/3} + \hat{d}(1 - T_{rm}) + \hat{e}(1 - T_{rm})^{4/3} \quad (0, 25 < T_{rm} < 1) \quad (3.76)$$

$$V_R^{(1)} = \frac{\hat{e} + \hat{f}T_{rm} + \hat{g}T_{rm}^2 + \hat{h}T_{rm}^3}{T_{rm} - 1,00001} \quad (0, 25 < T_{rm} < 0, 95) \quad (3.77)$$

A pressão de saturação da mistura, P_{sm} , é calculada através da Equação 3.78. A pressão reduzida da mistura, P_{rm} , é calculada através da Equação 3.79. Os parâmetros $P_{rm}^{(0)}$, $P_{rm}^{(1)}$, $\hat{\alpha}$, $\hat{\beta}$ através das Equações 3.80, 3.81, 3.82 e 3.83, respectivamente.

$$P_{sm} = P_{cm}P_{rm} \quad (3.78)$$

$$\log(P_{rm}) = P_{rm}^{(0)} + w_{SRK\ m}P_{rm}^{(1)} \quad (3.79)$$

$$P_{rm}^{(0)} = 5,8031817 \log(T_{rm}) + 0,07608141\hat{\alpha} \quad (3.80)$$

$$P_{rm}^{(1)} = 4,86601\hat{\beta} \quad (3.81)$$

$$\hat{\alpha} = 35 - \frac{36}{T_{rm}} - 96,736 \log T_{rm} + T_{rm}^6 \quad (3.82)$$

$$\hat{\beta} = \log(T_{rm}) + 0,0372175\hat{\alpha} \quad (3.83)$$

Segundo BRILL e MUKHERJEE (1999), se houver nitrogênio e/ou hidrogênio presentes no fluido em estudo, devem-se usar as Equações para o cálculo de T_{cm} e $w_{SRK\ m}$, respectivamente.

$$T_{cm} = \frac{\sum_{i=1}^N x_i^L V_i^\circ T_{ci}}{\sum_{i=1}^N x_i^L V_i^\circ} \quad (3.84)$$

$$w_{SRK\ m} = \frac{\sum_{i=1}^N x_i^L V_i^\circ w_{SRK\ i}}{\sum_{i=1}^N x_i^L V_i^\circ} \quad (3.85)$$

3.4.1.2 Viscosidade

A correlação utilizada neste trabalho para o cálculo da viscosidade da mistura na fase líquida (em Pa.s ou $kg/(m\ s)$), μ_L , foi proposta por LOHRENZ *et al.* (1964) como mostra a Equação 3.86. Esses autores recomendam essa correlação para o cálculo da viscosidade óleos vivos ou saturados.

$$\mu_L = 10^{-4} \times \left(\mu_{oL} + \epsilon_m^{-1} \left[\left(a_0 + a_1 \rho_r^L + a_2 \rho_r^{L2} + a_3 \rho_r^{L3} + a_4 \rho_r^{L4} \right)^4 - 0,0001 \right] \right) \quad (3.86)$$

em que ϵ_m é o parâmetro de viscosidade da mistura na fase líquida que pode ser calculado através da Equação 3.87; a_0 , a_1 , a_2 , a_3 e a_4 são parâmetros descritos na Tabela 3.6; ρ_r^L é a densidade reduzida da mistura na fase líquida calculada através da Equação 3.88 e μ_{oL} é a viscosidade da mistura líquida à pressão atmosférica.

Tabela 3.6: Valores dos parâmetros.

| | |
|-------|-----------|
| a_0 | 0,1023 |
| a_1 | 0,023364 |
| a_2 | 0,058533 |
| a_3 | -0,040758 |
| a_4 | 0,0093724 |

$$\epsilon_m = \frac{2173,5(T_{cm})^{1/6}}{(MM^L)^{1/2}(P_{cm})^{2/3}} \quad (3.87)$$

$$\rho_r^L = \left(\frac{\rho^L 453,592}{28,316 MM^L} \right) / P_{cm} \quad (3.88)$$

A μ_{oL} é calculada segunda a Equação 3.89.

$$\mu_{oL} = \frac{\sum_{i=1}^N x_i^L \mu_{oi} M M_i^{0,5}}{\sum_{i=1}^N x_i^L M M_i^{0,5}} \quad (3.89)$$

em que μ_{oi} é a viscosidade do componente i à pressão atmosférica. Esta viscosidade é calculada através da Equação 3.90 ou 3.91.

$$\mu_{oi} = \frac{34 \times 10^{-5} T_{ri}^{0,94}}{\epsilon_i} \quad (T_{ri} \leq 1,5) \quad (3.90)$$

$$\mu_{oi} = \frac{17,78 \times 10^{-5} (4,58 T_{ri} - 1,67)^{0,625}}{\epsilon_i} \quad (T_{ri} > 1,5) \quad (3.91)$$

em que ϵ_i é o parâmetro de viscosidade da mistura do componente i dado pela Equação 3.92.

$$\epsilon_i = \frac{2173,5(T_{ci})^{1/6}}{MM_i^{0,5}P_{ci}^{2/3}} \quad (3.92)$$

3.4.1.3 Tensão Superficial

Para proceder o cálculo desta propriedade com acurácia, API (1997) recomenda o uso da Equação para o cálculo da tensão superficial da fase líquida (em kg/s^2) de componente definidos.

$$\sigma_L = 10^{-4} \times \left\{ \sum_{i=1}^N \left[P_{a,i} \left(\frac{\rho_L}{MM_L} x_i^L - \frac{\rho_V}{MM_V} x_i^V \right) \right] \right\}^n \quad (3.93)$$

em que $P_{a,i}$ é o número Parachor de cada componente i que está disponível em QUAYLE (1953).

3.4.2 Fase Vapor

Para o cálculo das propriedades físicas da fase vapor deve-se calcular a massa molar desta fase, MM^V , através da Equação 3.94.

$$MM^V = \sum_{j=1}^n MM_j x_j^V \quad (3.94)$$

3.4.2.1 Massa específica

A massa específica da fase vapor (em Kg/mol), ρ_V , pode ser calculada através da Equação 3.95 que está disponível em RIAZI (2005).

$$\rho^V = \frac{MM^V P}{Z^V RT} \quad (3.95)$$

em que Z^V é a compressibilidade da fase vapor que pode ser calculado através da equação de estado de Peng-Robinson (ROBINSON *et al.*, 1985).

3.4.2.2 Viscosidade

Para o cálculo da viscosidade da fase vapor (em Pa.s ou $kg/(m s)$), μ_V , foi usada a correlação proposta por LEE *et al.* (1966). Esta correlação está descrita nas

Equações 3.96, 3.97, 3.98 e 3.99. Esses autores recomendam essa correlação para o cálculo da viscosidade de gases naturais.

$$K = \frac{(9,4 + 0,02MM^V)9/5T^{1,5}}{209 + 19MM^V + (9/5)T} \quad (3.96)$$

$$X = 3,5 + \frac{986}{(9/5)T} + 0,01MM^V \quad (3.97)$$

$$Y = 2,4 - 0,2X \quad (3.98)$$

$$\mu^V = 10^{-4}(K \exp(\rho^V X)) \quad (3.99)$$

3.4.3 Pseudo-componentes

Nesta seção é apresentada os correlações para o cálculo das propriedades físicas do pseudo-componente encontra na mistura descrita na Tabela 4.1.

3.4.3.1 Temperatura Crítica (KESLER e LEE, 1976)

A temperatura crítica do pseudo-componente (em K), $(T_c)_{C+}$, é calculada através da correlação proposta por KESLER e LEE (1976), que está descrita na Equação 3.100. Esses autores recomendam essa correlação para hidrocarbonetos com massa molar entre 70 e 700 g/mol.

$$(T_c)_{C+} = 189,8 + 450,6SG + (0,4244 + 0,1174SG)(T_b)_{C+} + (0,1441 - 1,0069SG)10^5/(T_b)_{C+} \quad (3.100)$$

em que $(T_b)_{C+}$ é a temperatura de ebulição normal do pseudo-componente que pode ser calculada através das Equações 3.101 e 3.102 (RIAZI e DAUBERT, 1980) e SG é gravidade específica do pseudo-componente.

$$(T_b)_{C+} = 9,3369[\exp(1,6514 \times 10^{-4}MM_{C+} + 1,4103SG - 7,5152 \times 10^{-4}MM_{C+}SG)] MM_{C+}^{0,5369} SG^{-0,7276} \quad (300 < MM_{C+} < 700) \quad (3.101)$$

$$(T_b)_{C+} = 3,76587[\exp(3,7741 \times 10^{-3}MM_{C+} + 2,98404SG - 4,25288 \times 10^{-3}MM_{C+}SG)] \\ MM_{C+}^{0,40167}SG^{-1,58262} \quad (70 < MM_{C+} < 300) \quad (3.102)$$

em que MM_{C+} é a massa molar do pseudo-componente (em kg/kmol).

3.4.3.2 Pressão Crítica (KESLER e LEE, 1976)

A pressão crítica do pseudo-componente (em Pa), $(P_c)_{C+}$, é calculada através da correlação proposta por KESLER e LEE (1976) que está descrita na Equação 3.103. Esses autores recomendam essa correlação para hidrocarbonetos com massa molar entre 70 e 700 g/mol.

$$(P_c)_{C+} = 10^5 \times \exp[5,689 - 0,0566/SG \\ - (0,43639 + 4,1216/SG + 0,21343/SG^2) \times 10^{-3}(T_b)_{C+} \\ + (0,47579 + 1,182/SG + 0,15302/SG^2) \times 10^{-6} \times (T_b)_{C+} \\ - (2,4505 + 9,9099/SG^2) \times 10^{-10} \times (T_b)_{C+}^3] \quad (3.103)$$

3.4.3.3 Volume Crítico (RIAZI e DAUBERT, 1980)

O volume crítico do pseudo-componente (em m^3/mol), $(V_c)_{C+}$, é calculado através da correlação proposta por RIAZI e DAUBERT (1980) e está descrita na Equação 3.104. Esses autores recomendam essa correlação para hidrocarbonetos com mais de 20 carbonos.

$$(V_c)_{C+} = 10^{-7} \times (6,2 \times 10^{10} \times (T_b)_{C+}^{1,20493}SG^{17,2074} \\ \times [\exp(-7,58 \times 10^{-3}(T_b)_{C+} - 28,5524SG + 1,172 \times 10^{-2}(T_b)_{C+}SG)]) \quad (3.104)$$

3.4.3.4 Fator Acêntrico (KESLER e LEE, 1976)

O fator acêntrico do pseudo-componente, w_{C+} , é calculado através da correlação proposta por KESLER e LEE (1976) e está descrita na Equação 3.104.

Esses autores recomendam essa correlação para hidrocarbonetos com mais de 20 carbonos.

$$w_{C+} = -7,904 + 0,1352K_w - 0,007465K_w^2 + 8,359(T_{br})_{C+} + (1,408 - 0,011063K_w)/(T_{br})_{C+} \quad (3.105)$$

em que $(T_{br})_{C+}$ e K_w são calculados através das Equações 3.106 e 3.107, respectivamente.

$$(T_{br})_{C+} = \frac{(T_b)_{C+}}{(T_c)_{C+}} \quad (3.106)$$

$$K_w = \frac{(1,8(T_b)_{C+})^{(1/3)}}{SG} \quad (3.107)$$

3.4.3.5 Volume característico (HANKINSON e THOMSON, 1979)

O volume característico do pseudo-componente (em m^3/mol) foi calculado através da Equação 3.108 que está descrita em HANKINSON e THOMSON (1979).

$$V^\circ = \frac{R(T_c)_{C+}}{(P_c)_{C+}}(z_1 + z_2w_{C+} + z_3w_{C+}^2) \quad (3.108)$$

em que z_1 , z_2 e z_3 são os coeficientes para o cálculo do volume característico do pseudo-componente. Os parâmetros usados para a simulação da mistura disponível em NEMOTO *et al.* (2010) estão descritos na Tabela 3.7 e dependem do tipo de componente em estudo. Os valores desses parâmetros utilizados neste trabalho servem para qualquer classe dos hidrocarbonetos.

Tabela 3.7: Valores dos parâmetros usados no cálculo do volume característico do pseudo-componente.

| | |
|-------|-------------|
| z_1 | 0,2851686 |
| z_2 | -0,06379110 |
| z_3 | 0,01379173 |

3.4.3.6 Parachor (WEINAUG e KATZ, 1943)

O parachor do pseudo-componente, $(P_{ch})_{C+}$, foi calculado através da Equação 3.109 que está descrita em WEINAUG e KATZ (1943).

$$(P_{ch})_{C+} = -4,6148734 + 2,558855MM_{C+}^2 + (3,767396 \times 10^3)/MM_{C+} \quad (3.109)$$

3.5 Campo de Produção de Petróleo *Offshore*

Na indústria do petróleo a tubulação por onde escoar o fluido é chamada de *flowline*, porém a tubulação que conecta o *flowline* à superfície da plataforma é chamada de *riser*. Neste trabalho será simulada o escoamento de um óleo em um campo de petróleo hipotético que está ilustrado na Figura 3.3, em que T_0 e P_0 são a temperatura e pressão à montante da linha de produção e, T_e e P_e são a temperatura e pressão à jusante da linha de produção. Há também uma tubulação isolando os dutos com o objetivo de manter a temperatura do fluido mais alta possível. As Tabelas 3.8, 3.9 e 3.10 mostram as propriedades dos materiais, dimensões e inclinação dos dutos, respectivamente. Neste trabalho considerou-se que o poço que será simulado é surgente, quando o fluxo do fluido desde o reservatório até as facilidades de produção (separadores) é devido unicamente à energia do reservatório, ou seja, não há elevação artificial do óleo. Segundo THOMAS (2001), estes poços produzem com menos problemas operacionais devido à simplicidade dos equipamentos de superfície e subsuperfície, conseqüentemente, com menos custo por unidade de volume produzido.

No presente trabalho, o valor do coeficiente de transferência de calor global é igual $6,5 \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot ^\circ\text{C})$ e a temperatura do ambiente externo é em torno de 6°C .

Tabela 3.8: Propriedades do material dos dutos.

| Tubulação | Densidade (kg/m^3) | Calor específico ($\text{J} / (\text{Kg} \cdot \text{K})$) | Condutividade térmica ($\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$) |
|---------------------|--|--|--|
| <i>Pipe e riser</i> | 7850 | 500 | 50 |
| Isolamento | 1000 | 1500 | 0,135 |

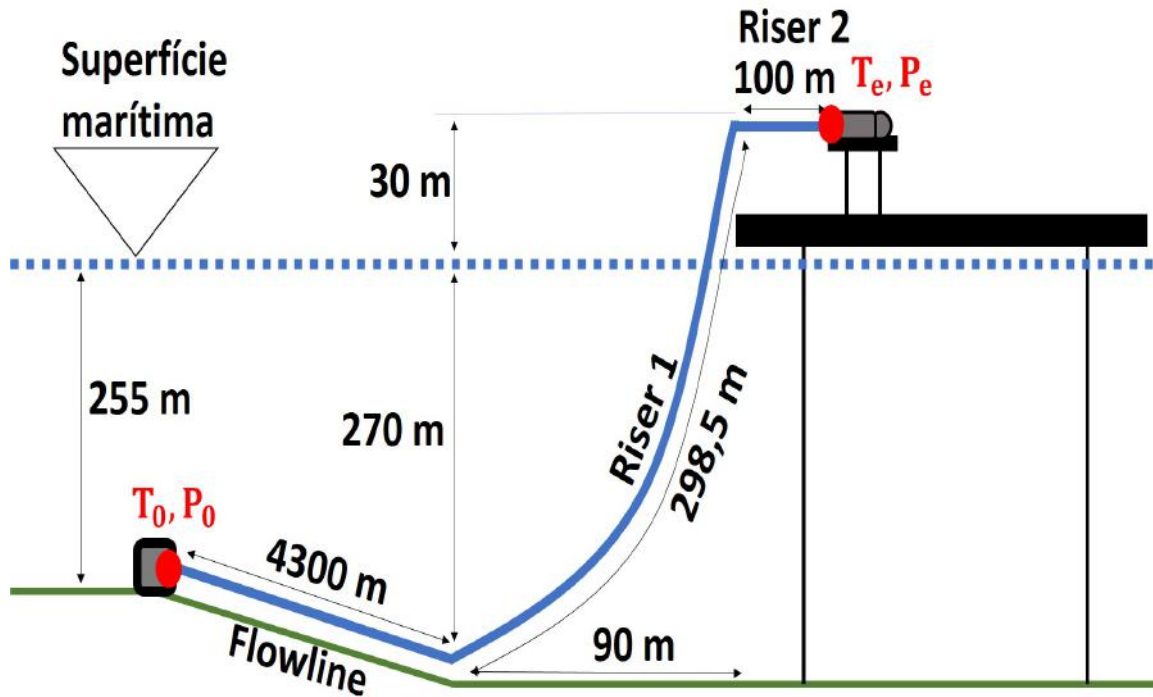


Figura 3.3: Campo fictício de produção de petróleo em um poço marítimo. Modificado de NEMOTO *et al.* (2010).

As dimensões das tubulações consideradas nesta seção estão descritas na Tabela 3.9.

Tabela 3.9: Dimensões das tubulações.

| | |
|---|----------|
| Diâmetro interno da <i>flowline</i> | 0,14 m |
| Espessura da <i>flowline</i> e <i>riser</i> | 0,075 m |
| Diâmetro interno do <i>riser</i> | 0,1016 m |
| Espessura do isolamento | 0,015 m |

Tabela 3.10: Inclinação dos dutos.

| <i>Flowline</i> | Riser 1 | Riser 2 |
|-----------------|------------------|---------|
| -0.2° | Função catenária | 0° |

Para descrever o *riser* 1 usou-se a função catenária descrita na Equação 3.110.

$$y = a \times \sinh\left(\frac{x}{a}\right) \quad (3.110)$$

em que a é igual a 30,1024 sendo o parâmetro da catenária calculado dadas as

variáveis dependente ($y = 300\text{ m}$) e independente ($x = 90\text{ m}$). Nesse caso, considera-se como a origem do sistema de coordenadas cartesianas, o início do *riser*.

Para o cálculo do ângulo α (em graus) em cada ponto da catenária em relação ao eixo das abscissas usou-se a Equação 3.111 que é a derivada da Equação 3.110 em relação a x .

$$\alpha = \arctan\left(\sinh\left(\frac{x}{a}\right)\right) \quad (3.111)$$

Considerou-se uma região de 100 m (entre 4250 e 4350 m) em que a variação de diâmetro interno dos dutos (em metros) entre a *flowline* e o *riser* diminui gradativamente segundo a função linear que está descrita na Equação 3.112.

$$D_{int} = -0,0004x + 1,84 \quad (4250 < x < 4350\text{ m}) \quad (3.112)$$

3.6 Algoritmos para o Cálculo de T_0 e Verificação da Precipitação de Parafinas ao Longo do Escoamento em Linhas de Produção

Nesta seção descreve-se como foi feita a determinação da temperatura de entrada da linha de produção de modo que não ocorra a precipitação de parafinas e, também, a verificação da precipitação de parafinas ao longo do escoamento unidimensional em linhas de produção.

Para determinar a temperatura de entrada do duto de modo que não ocorra a precipitação de parafina, deve-se realizar a simulação do escoamento do óleo resolvendo o Modelo *Drift-Flux* que é composto por um sistema de equações algébrico-diferencial. Este modelo está descrito na Seção 3.1. A solução deste modelo é realizada através do integrador DASSLC descrito na Seção 3.1.2. Deve-se levar em consideração a função de regularização proposta por VIEIRA e BISCAIA JR (2001) na Seção 3.1.2, visto que há descontinuidades do modelo ocasionadas pelo uso da função *IF-ELSE* na metodologia desenvolvida por BHAGWAT e GHAJAR (2014) para o cálculo dos parâmetros do Modelo *Drift-Flux* e pelo uso da função *IF-ELSE* na variação do ângulo entre as diferentes seções (*flowline*, *riser 1* e *riser 2*) do campo de produção de petróleo apresentado na Figura 3.3. Neste trabalho foi utilizada a metodologia na qual os parâmetros não dependem do regime de escoamento. Com a garantia do escoamento, deve-se verificar se ocorre a precipitação de parafinas

em algum ponto do domínio representado pelo comprimento da linha de produção. Dentro desse contexto, procurou-se calcular uma temperatura à montante da linha de produção (T_0) tal que o óleo chegue ao separador com uma temperatura acima da TIAC, ou seja, não irá ocorrer precipitação de parafinas durante o escoamento do óleo. Esse procedimento, ilustrado na Figura 3.4, é realizado com o auxílio do Método de Newton Secante para o cálculo de um novo valor da temperatura na entrada da linha de produção caso haja precipitação de parafinas ao longo do escoamento.

A verificação da precipitação de parafina é feita por meio da aplicação da Teoria do Modelo Multisólido descrita na Seção 2.2.2, em que os componentes precipitados formam múltiplas fases sólidas imiscíveis e independentes entre si. A existência de fases sólidas, ou seja, parafinas precipitadas é verificada através da desigualdade descrita na Equação 2.58, ou seja, a análise de estabilidade. Nesse caso, utiliza-se o modelo proposto por NICHITA *et al.* (2001) para o cálculo da fugacidade dos diferentes componentes do óleo na fase sólida e a equação de estado de Peng-Robinson, ROBINSON *et al.* (1985), para o cálculo da fugacidade dos diferentes componentes na fase líquida. Com a garantia do escoamento, calcula-se em qual seção da linha de produção ocorre a precipitação de parafina. Essa segunda alternativa está descrita na Figura 3.5.

Esses dois procedimentos são realizados dadas a composição do fluido e temperatura e pressão à jusante da linha de produção. A configuração do sistema de produção foi a mesma usada por NEMOTO *et al.* (2010), bem como, as propriedades do materiais, dimensões e inclinação dos dutos.

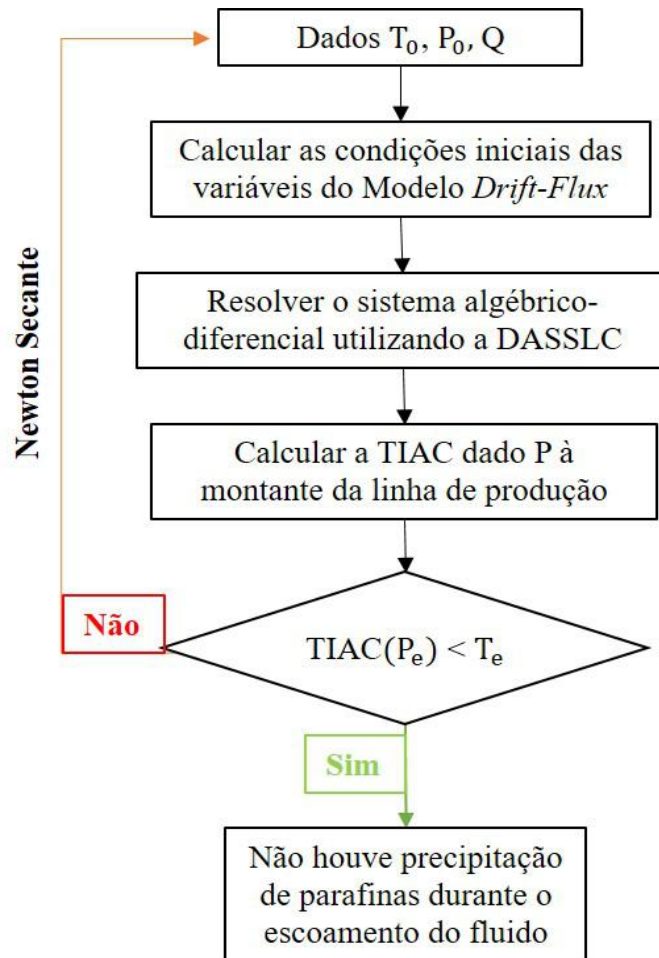


Figura 3.4: Procedimento para o cálculo da condição inicial para a temperatura tal que não ocorra precipitação de parafinas durante o escoamento do fluido.

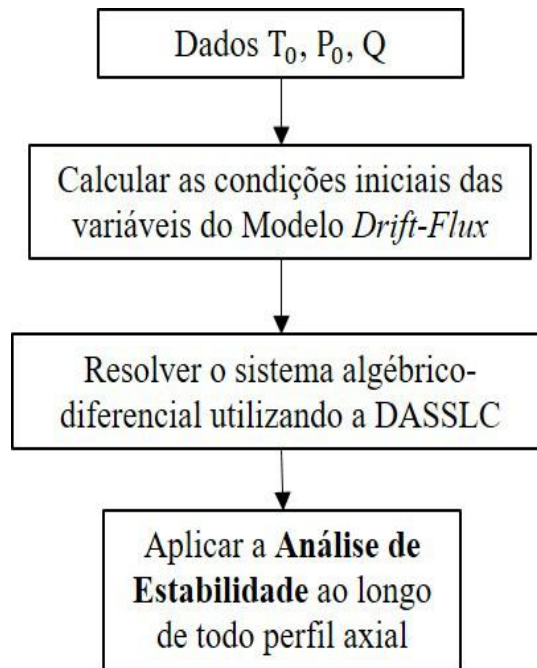


Figura 3.5: Procedimento para verificar em que ponto dos dutos irá ocorrer a precipitação de parafinas caso as condições iniciais (T_0 e P_0) favoreçam esse fenômeno.

Capítulo 4

Resultados e Discussões

Os resultados deste trabalho são relacionados à análise da verificação de parafinas no escoamento bifásico unidimensional de um óleo. O campo de produção de petróleo considerado está descrito na Seção 3.5.

As condições iniciais utilizadas para iniciar as simulações, ou seja, as condições da mistura na cabeça do poço estão em acordo com aquelas encontradas pela indústria em campos de petróleo *offshore*. Em seu livro, BRILL e MUKHERJEE (1999) citam alguns estudos de caso que foram avaliados por esses mesmos autores.

4.1 Verificação do Comportamento do Modelo *Drift-Flux*

Para verificar o comportamento do Modelo *Drift-Flux* usado neste trabalho, utilizaram-se os dados disponível em NEMOTO *et al.* (2010). Nesse trabalho, os autores descreveram o escoamento de um fluido parafínico, descrito na Tabela 4.1, com o auxílio do *software* OLGA.

Tabela 4.1: Composição global da mistura disponível em NEMOTO *et al.* (2010).

| Componente | z | Componente | z |
|-------------------|----------|-------------------|----------|
| Gás Carbônico | 0,0440 | n-Decano | 0,00618 |
| Nitrogênio | 0,0280 | n-Undecano | 0,006294 |
| Metano | 0,55677 | n-Dodecano | 0,00554 |
| Etano | 0,030425 | n-Tridecano | 0,004714 |
| Propano | 0,014809 | n-Tetradecano | 0,005273 |
| n-Butano | 0,003282 | n-Pentadecano | 0,005443 |
| i-Butano | 0,006697 | n-Hexadecano | 0,004058 |
| n-Pentano | 0,002841 | n-Heptadecano | 0,00345 |
| i-Pentano | 0,002043 | n-Octadecano | 0,003693 |
| n-Hexano | 0,005015 | n-Nonadecano | 0,003256 |
| n-Heptano | 0,006221 | Água | 0,230901 |
| n-Octano | 0,007482 | Pseudo-componente | 0,062157 |
| n-Nonano | 0,007285 | | |

TEIXEIRA (2016) utilizou o modelo descrito pela Equação 4.1 para o cálculo do Γ^V , taxa de transferência de massa volumétrica entre as fases, durante todo o domínio em questão.

$$\Gamma_V = \frac{\gamma^V Q_w^V + \gamma^L Q_w^L}{h^V - h^L} \quad (4.1)$$

em que os termos Q_w^L e Q_w^V representam o calor trocado da fase líquida e vapor, respectivamente, com a parede do duto e γ^V e γ^L representam a fração do calor trocado com a parede. Assim, Γ^V está diretamente relacionado à troca de calor. Em TEIXEIRA (2016) todos os cálculos apresentados foram realizados com γ^V e γ^L iguais a 1 pois, segundo o simulador RELAP5, estas variáveis possuem esse valor quando ambas as fases estão na condição de saturação. Esse autor também afirmou que esta definição de Γ^V apresentada acima não é arbitrária pois é proveniente do balanço interfacial de energia do Modelo de Dois Fluidos.

Logo, simulou-se a mistura descrita em NEMOTO *et al.* (2010) com a definição acima de Γ^V e, posteriormente, compararam-se os resultados obtidos por esses autores com os resultados obtidos neste trabalho. Como pode ser visto na Figura 4.1, notou-se que o gradiente de temperatura ao longo da tubulação é, praticamente, igual a zero.

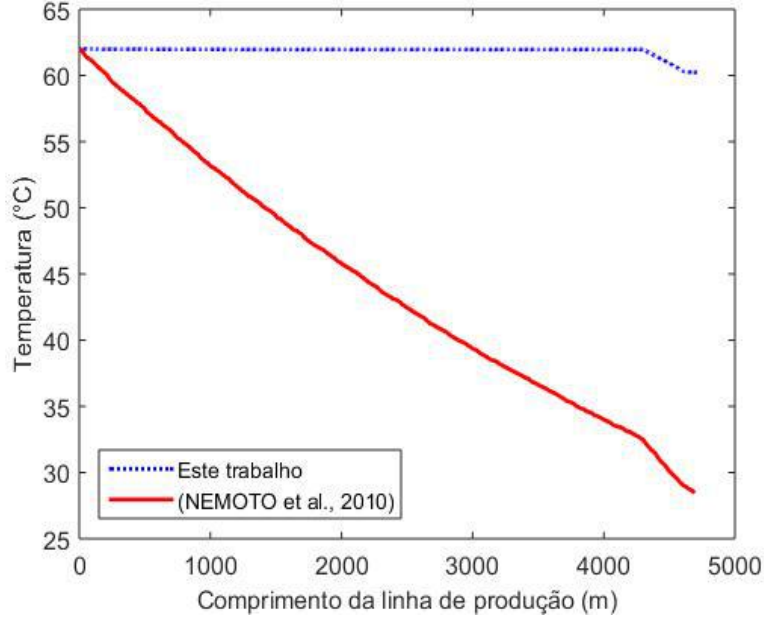


Figura 4.1: Perfis axiais de temperatura.

Portanto, surge a necessidade de adaptar o Modelo *Drift-Flux* para o estudo de interesse deste trabalho. Assim, buscou-se outra alternativa para o cálculo de Γ^V . Segundo a Equação 4.2, o fluxo mássico de uma fase k é igual ao produto da fração de vazios, densidade e velocidade desta fase.

$$G^k = \alpha^k \rho^k v^k \quad (4.2)$$

Em seu trabalho, TEIXEIRA (2016) deduziu uma equação que relaciona as seguintes variáveis: velocidade da fase vapor (v^V), velocidade da mistura (v^m) e a velocidade de deslizamento unidimensional (\hat{v}_v^{des}), como mostra a Equação 4.3.

$$v^m = v^V - \frac{\rho^L}{\rho^m} \hat{v}_v^{des} \quad (4.3)$$

Logo, substituindo as Equações 4.2 e 4.3 na equação da continuidade da fase vapor, Equação 3.4, esta pode ser reescrita como mostra a Equação 4.4.

$$\frac{dG^V}{dx} = \Gamma^V \quad (4.4)$$

Além disso, tem-se a definição da fração mássica vaporizada calculada pelo *flash*, como mostra a Equação 4.5.

$$\beta_W = \frac{W^V}{W^L + W^V} = \frac{W^V/A}{(W^L + W^V)/A} = \frac{G^V}{\rho^m v^m} \quad (4.5)$$

Portanto, sabe-se que o fluxo mássico da fase vapor pode ser descrito pela Equação 4.6.

$$G^V = \beta_W \rho^m v^m \quad (4.6)$$

Substituindo a Equação 4.6 na Equação 4.4, obtém a nova definição para o Γ_V , Equação 4.7.

$$\Gamma^V = \frac{d[\beta_W \rho^m v^m]}{dx} \quad (4.7)$$

Aplicando a regra da cadeia na Equação 4.7 e usando a Equação da Continuidade da Mistura, Equação 3.1, obtém-se a Equação 4.8.

$$\Gamma^V = \frac{d[\beta_W]}{dx} \quad (4.8)$$

Com esta nova abordagem para a taxa de transferência de massa volumétrica entre as fases, Γ^V , o Modelo *Drift-Flux* mostrou-se adequado para o nosso estudo de interesse como mostra a Figura 4.2.

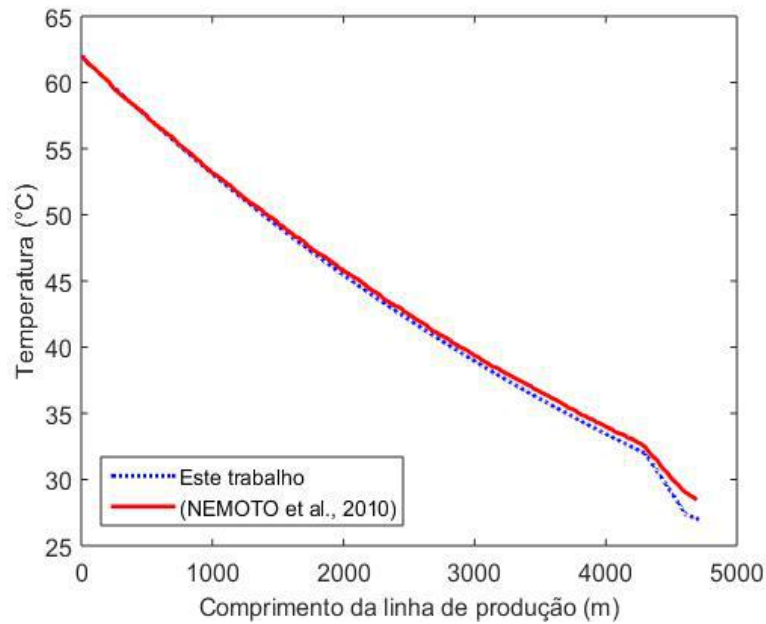


Figura 4.2: Perfil axial de temperatura.

O trabalho desenvolvido por TEIXEIRA (2016) considerou um duto horizontal com comprimento igual a 12 metros com o querosene como fluido de estudo pois esse validou o Modelo *Drift-Flux* com dados experimentais disponíveis em MUKHERJEE (1979). Em contraste a esse cenário, este trabalho considerou um campo de produção de petróleo *offshore* com comprimento total igual a 4714 metros considerando que esteja escoando um fluido parafínico. Essa diferença fez com que a definição de Γ^V apresentada por TEIXEIRA (2016) não mostrasse o comportamento adequado em relação à taxa de transferência de massa entre as fases líquida e vapor ao longo dos dutos.

Nota-se também que na definição de Γ^V descrita na Equação 4.1, essa variável é totalmente dependente da quantidade de calor trocada entre cada fase da mistura e a parede. Em contrapartida, a segunda definição desta variável depende da fração mássica vaporizada fornecida pelo cálculo de *flash*.

4.2 Validação do Modelo de Precipitação de Parafinas

Para a validação do modelo disponível em NICHITA *et al.* (2001) a baixas pressões utilizaram-se os dados de mistura disponíveis em DAUPHIN *et al.* (1999) e, em seguida, comparou-se os resultados encontrados com aqueles disponibilizados por esses mesmos autores como pode ser visto na Figura 4.3. DAUPHIN *et al.* (1999) consideraram 5 tipos de óleo: 'BIM 0', 'BIM 3', 'BIM 5', 'BIM 9' e 'BIM 13'. Esses óleos são compostos por parafinas com número de carbonos entre 10 e 36, em que a composição molar desses componentes em cada óleo está descrita na Tabela 4.2.

Tabela 4.2: Composição global dos componentes da mistura disponível em DAUPHIN *et al.* (1999).

| | BIM 0 | BIM 3 | BIM 5 | BIM 9 | BIM 13 |
|--------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|---------------|
| n-Decano | 0,8010924 | 0,7999289 | 0,8000209 | 0,8004388 | 0,7983136 |
| n-Octadecano | 0,0300333 | 0,0342603 | 0,0370963 | 0,0475053 | 0,0713504 |
| n-Nonadecano | 0,0255350 | 0,0291523 | 0,0319587 | 0,0406423 | 0,0614821 |
| n-Eicosane | 0,0219252 | 0,0247271 | 0,0273437 | 0,0349090 | 0,0527752 |
| n-Heneicosane | 0,0187411 | 0,0212042 | 0,0241744 | 0,0298584 | |
| n-Docontane | 0,0160168 | 0,0183246 | 0,0200727 | 0,0257054 | |
| n-Tricosane | 0,0137753 | 0,0157321 | 0,0172040 | | |
| n-Tetracosane | 0,0118721 | 0,0138931 | 0,0146822 | | |
| n-Pentacosane | 0,0101204 | 0,0117383 | | | |
| n-Hexacosane | 0,0097576 | | | | |
| n-Heptacosane | 0,0074726 | | | | |
| n-Octacosane | 0,0065157 | | | | |
| n-Nonacosane | 0,0055111 | 0,0062228 | | | |
| n-Triacontane | 0,0047250 | 0,0053502 | 0,0060048 | | |
| n-Heneitriacontane | 0,0040465 | 0,0046431 | 0,0050301 | | |
| n-Dotriacontane | 0,0034696 | 0,0039290 | 0,0043542 | 0,0055577 | |
| n-Tritriacontane | 0,0030772 | 0,0033799 | 0,0037949 | 0,0047741 | |
| n-Tetratriacontane | 0,0025848 | 0,0029110 | 0,0031801 | 0,0040872 | 0,0061543 |
| n-Pentatriacontane | 0,0018635 | 0,0024472 | 0,0027145 | 0,0035097 | 0,0052782 |
| n-Hexatriacontane | 0,0018648 | 0,0021559 | 0,0023685 | 0,0030121 | 0,0046463 |

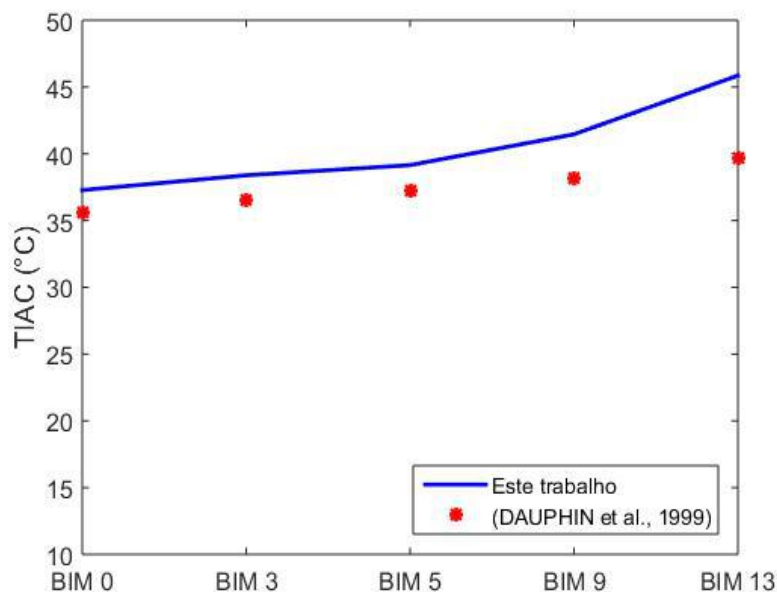


Figura 4.3: Comparação entre os resultados encontrados por DAUPHIN *et al.* (1999) e este trabalho desconsiderando o Fator de Poyting com pressão igual a 1 bar.

A Figura 4.3 mostra que o modelo para o cálculo da temperatura de aparecimento da parafina disponível em NICHITA *et al.* (2001) é capaz de reproduzir os dados experimentais disponíveis em DAUPHIN *et al.* (1999) a baixas pressões.

Nota-se na Figura 4.3 que o óleo 'BIM 13' tem a maior TIAC apesar de essa mistura ser a mais leve, como mostra a Tabela 4.3.

Tabela 4.3: Massas molares dos óleos (em g/mol).

| BIM 0 | BIM 3 | BIM 5 | BIM 9 | BIM 13 |
|----------|----------|----------|----------|----------|
| 178,3808 | 177,1514 | 176,0633 | 173,5335 | 171,0692 |

Das Equações 3.34 e 3.35, nota-se que as constantes da mistura (a_{mist} e b_{mist}) são diretamente proporcionais às composições molares dos componentes da mistura e ao parâmetro da mistura na fase alfa (a_{ij}), que depende das propriedades críticas (T_{ci} e P_{ci}) e do fator acêntrico dos componentes. Dessa forma, quanto maior a massa molar da mistura, maiores serão os valores dessas variáveis. Para os cinco tipos de óleos 'BIM', quanto maior a quantidade de componentes na mistura, maior será a massa molar da mesma, pois a diferença entre esses óleos é a presença dos componentes intermediários. Conseqüentemente, o valor do fator de compressibilidade da mistura (Z) será maior para o óleo 'BIM 13' a P e T constantes, conforme calculado pela Equação 3.41. Apesar de o óleo 'BIM 13' ser o mais leve, seu componente mais

pesado, n-Hexatriacontane, possui a maior fração molar quando comparado à fração molar desse mesmo componente nos outros óleos, como pode ser visto na Tabela 4.2. Dessa forma, o valor da fugacidade desse componente na fase líquida, $f_i^L(P, T, x_i^L)$, é maior para o óleo 'BIM 13'. Como a fugacidade do componente i puro na fase sólida, $f_{i_{puro}}^S(P, T)$, depende somente das suas características físicas (massa molar, temperatura de fusão e entalpia molar de fusão), o que vai influenciar o valor da TIAC é o cálculo da fugacidade do componente mais pesado do óleo na fase líquida. Sendo assim, as parafinas do óleo 'BIM 13' precipitam a temperaturas maiores que os outros óleos apesar de esse ser o óleo mais leve, pois o n-Hexatriacontane, o componente mais pesado de todos os óleos, está presente em maior quantidade no óleo 'BIM 13'.

Em seguida, utilizando o modelo de NICHITA *et al.* (2001) proposto por esse trabalho, calculou-se a TIAC utilizando os dados de misturas disponíveis em RONNINGSEN *et al.* (1997) em altas pressões e, em seguida, comparou-se os resultados com os disponibilizados por esses mesmos autores como pode ser visto nas Figuras 4.4a e 4.4b. RONNINGSEN *et al.* (1997) dividiram sua mistura em dois tipos de óleo e, em seguida, os subdividem em 5 tipos: 'Oil 10A', 'Oil 10B', 'Oil 10C', 'Oil 10D', 'Oil 10E', 'Oil 11A', 'Oil 11B', 'Oil 11C', 'Oil 11D' e 'Oil 11E'. Esses óleos são compostos por parafinas com número de carbonos entre 1 e 9, 1 pseudocomponente, nitrogênio e dióxido de carbono, em que a composição global desses componentes em cada óleo está descrita nas Tabelas 4.4 e 4.5. Os óleos 'Oil 10' e 'Oil 11' são diferentes em relação ao valor da massa molar e da massa específica do pseudocomponente, como mostra Tabela 4.6.

Tabela 4.4: Composição global da mistura ("Oil 10") disponível em RONNINGSEN *et al.* (1997).

| | Oil 10A | Oil 10B | Oil 10C | Oil 10D | Oil 10E |
|--------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| Nitrogênio | 0,0048 | 0,0025 | 0,0008 | 0,0001 | |
| Dióxido de carbono | 0,0404 | 0,0365 | 0,0287 | 0,0128 | 0,0003 |
| Metano | 0,5741 | 0,4176 | 0,2388 | 0,0521 | 0,0005 |
| Etano | 0,0928 | 0,0934 | 0,0875 | 0,0589 | 0,0024 |
| Propano | 0,0562 | 0,0665 | 0,0768 | 0,0775 | 0,0082 |
| i-Butano | 0,01 | 0,0129 | 0,0163 | 0,0191 | 0,0038 |
| n-Butano | 0,0222 | 0,0297 | 0,0389 | 0,0478 | 0,0122 |
| i-Pentano | 0,0083 | 0,0119 | 0,0164 | 0,0217 | 0,0098 |
| n-Pentano | 0,0105 | 0,0153 | 0,0215 | 0,0289 | 0,0150 |
| n-Hexano | 0,0135 | 0,0208 | 0,0302 | 0,0422 | 0,0362 |
| n-Heptano | 0,0221 | 0,0362 | 0,0538 | 0,0764 | 0,0852 |
| n-Octano | 0,0259 | 0,0435 | 0,0654 | 0,0936 | 0,1211 |
| n-Nonano | 0,0149 | 0,0255 | 0,0386 | 0,0555 | 0,0788 |
| Pseudocomponente | 0,1043 | 0,1878 | 0,2863 | 0,4134 | 0,6264 |

Tabela 4.5: Composição global da mistura ("Oil 11") disponível em RONNINGSEN *et al.* (1997).

| | Oil 11A | Oil 11B | Oil 11C | Oil 11D | Oil 11E |
|--------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| Nitrogênio | 0,0029 | 0,0013 | 0,0004 | 0,0001 | 0,0002 |
| Dióxido de carbono | 0,0557 | 0,0492 | 0,0389 | 0,0276 | 0,0177 |
| Metano | 0,5562 | 0,3823 | 0,2197 | 0,1099 | 0,0481 |
| Etano | 0,0906 | 0,0900 | 0,0838 | 0,0717 | 0,0565 |
| Propano | 0,0508 | 0,0603 | 0,0682 | 0,0706 | 0,0681 |
| i-Butano | 0,0091 | 0,0118 | 0,0145 | 0,0161 | 0,0167 |
| n-Butano | 0,0187 | 0,0253 | 0,0321 | 0,0365 | 0,0387 |
| i-Pentano | 0,0070 | 0,0102 | 0,0135 | 0,0159 | 0,0174 |
| n-Pentano | 0,0080 | 0,0118 | 0,0158 | 0,0188 | 0,0207 |
| Hexano | 0,0107 | 0,0168 | 0,0233 | 0,0283 | 0,0316 |
| Heptano | 0,0195 | 0,0326 | 0,0460 | 0,0564 | 0,0635 |
| Octano | 0,0227 | 0,0389 | 0,0555 | 0,0682 | 0,0771 |
| Nonano | 0,0139 | 0,0242 | 0,0347 | 0,0428 | 0,0484 |
| Pseudocomponente | 0,1342 | 0,2453 | 0,3538 | 0,4372 | 0,4956 |

Tabela 4.6: Massa molar e massa específica dos pseudocomponentes.

| | Oil 10 | Oil 11 |
|-----------------------------------|--------|--------|
| MM_{C_+} (g/mol) | 252 | 290 |
| ρ_{C_+} (kg/m ³) | 860 | 876 |

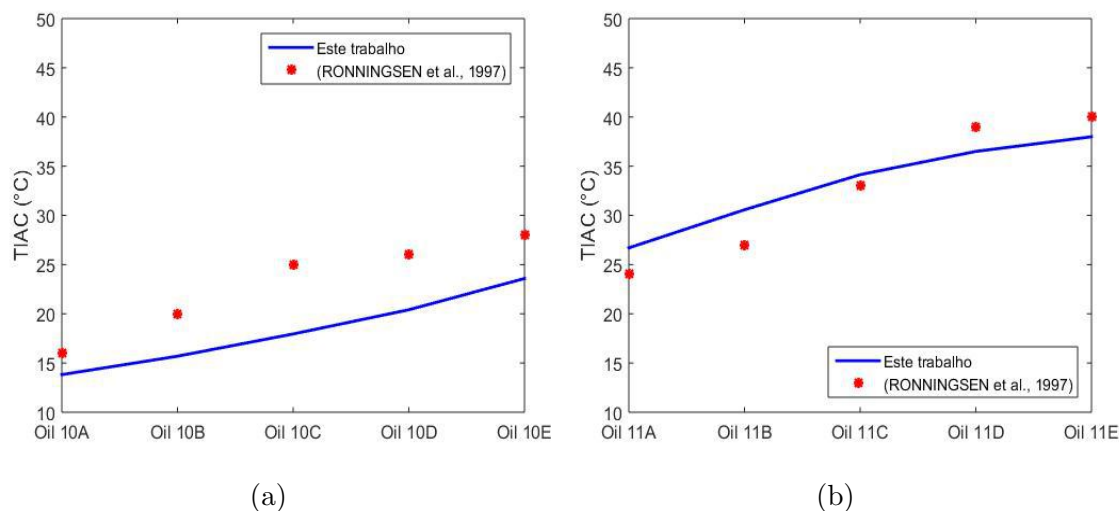


Figura 4.4: Comparação entre os resultados encontrados por RONNINGSEN *et al.* (1997) e este trabalho considerando o Fator de Poyting com pressão igual a 420 bar.

As Figuras 4.4a e 4.4b mostram que o modelo para o cálculo da temperatura de aparecimento da parafina disponível em NICHITA *et al.* (2001) é capaz de reproduzir os dados experimentais disponíveis em RONNINGSEN *et al.* (1997) a altas pressões. Nota-se que os óleos mais pesados 'Oil 10E' e 'Oil 11E', como mostra a Tabela 4.7, possuem o maior valor de TIAC quando comparados aos outros óleos.

Tabela 4.7: Massas molares dos óleos (em g/mol)

| | | | | |
|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| Oil 10A | Oil 10B | Oil 10C | Oil 10D | Oil 10E |
| 54,1499 | 79,5398 | 109,6390 | 147,4083 | 196,6233 |
| Oil 11A | Oil 11B | Oil 11C | Oil 11D | Oil 11E |
| 60,1879 | 91,5207 | 122,1622 | 145,3547 | 161,2186 |

A Tabela 4.7 mostra que os cinco tipos de óleo 'Oil 10' tem os mesmos componentes em sua composição e as massas molares dos óleos são diretamente proporcionais às frações molares dos componentes mais pesados dos óleos, essa mesma afirmação vale para os cinco tipos de óleo 'Oil 11', como pode ser visto na Tabela 4.5. Como mostra a Tabela 4.7, os óleos 'Oil 10E' e 'Oil 11E' são os óleos mais

pesados. Como observado anteriormente, as constantes da mistura são diretamente proporcionais às massas molares de cada mistura. Conseqüentemente, o valor do fator de compressibilidade da mistura (Z) será maior para os óleos 'Oil 10E' e 'Oil 11E' a P e T constantes. Logo, o valor da fugacidade do componente mais pesado dos óleos, os pseudocomponentes, na fase líquida a P e T constantes será maior para esses óleos pois esses componentes possuem a maior fração molar quando comparados à fração molar desses mesmos componentes nos outros óleos. Logo, as parafinas do óleos 'Oil 10E' e 'Oil 11E' precipitam a temperatura maiores que os outros óleos.

Comparando as Figuras 4.4a e 4.4b, nota-se que os óleos 'Oil 11' precipitam a temperaturas maiores, exceto o 'Oil 11A'. Isso acontece pois a massa molar do componente mais pesado dos óleos 'Oil 11', o pseudocomponente, é maior, como mostra a Tabela 4.6. Apesar de a massa molar do componente mais pesado do 'Oil 11A' ser maior que a massa molar do componente mais pesado do 'Oil 10E', a fração molar do 'Oil 10E' é maior. Por exemplo, a massa molar do pseudocomponente nos óleos 'Oil 10E' e 'Oil 11A' é igual a 0,6264 e 0,1342, respectivamente.

DARIDON *et al.* (2001) também disponibilizaram dados de TIAC em função da pressão do sistema. Com o objetivo de comparar os resultados obtidos por esses autores e por este trabalho, simulou-se a mistura disponibilizada por esses mesmos autores com o modelo de NICHITA *et al.* (2001) descrito neste trabalho. DARIDON *et al.* (2001) consideraram um óleo com um pseudocomponente, parafinas com número de carbonos entre 1 e 10, nitrogênio e dióxido de carbono. A fração molar de cada componente dessa mistura está descrita na Tabela 4.8.

Tabela 4.8: Composição global da mistura disponível em DARIDON *et al.* (2001).

| | |
|--------------------|--------|
| Nitrogênio | 0,0056 |
| Dióxido de carbono | 0,0290 |
| Metano | 0,6913 |
| Etano | 0,0816 |
| Propano | 0,0401 |
| i-Butano | 0,0087 |
| n-Butano | 0,0160 |
| i-Pentano | 0,0083 |
| n-Pentano | 0,0074 |
| n-Hexano | 0,0152 |
| n-Heptano | 0,0176 |
| n-Octano | 0,0156 |
| n-Nonano | 0,0113 |
| n-Decano | 0,0091 |
| Pseudocomponente | 0,0430 |

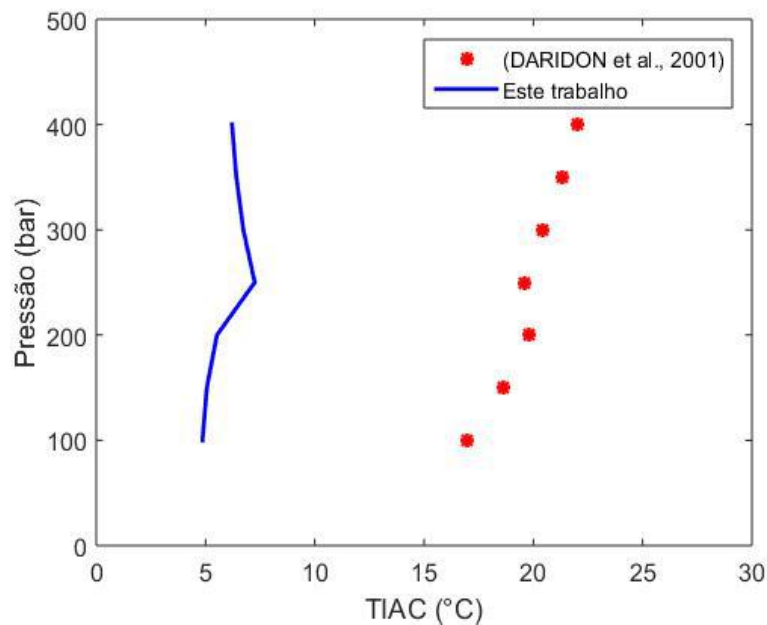


Figura 4.5: Comparação entre os resultados encontrados por DARIDON *et al.* (2001) e este trabalho considerando o Fator de Poyting.

A Figura 4.5 mostra que à medida que a pressão aumenta, há um aumento da TIAC, porém em certo ponto o valor da TIAC começa a diminuir. Isso acontece pois a mistura entrou na região monofásica (fase líquida).

A Figura 4.5 tem a finalidade de mostrar a funcionalidade do modelo usado

neste trabalho e a não concordância entre os dados experimentais e o resultado do modelo pode ocorrer em função do tipo de modelo utilizado. É possível que o uso dos outros modelos, por exemplo, Modelo de Múltiplas Soluções Sólidas e Modelo de Única Solução Sólida melhore a concordância entre os dados experimentais e os dados do modelo.

Não foram encontrados dados na literatura que descrevem o comportamento da mistura de quatro componentes, Tabela 4.9, que é utilizada para gerar os resultados deste trabalho.

4.3 Escoamento Bifásico Unidimensional

Nessa seção é utilizada uma mistura de hidrocarbonetos com quatro componentes: (1) metano, (2) n-pentano, (3) n-decano e (4) n-eicosano. Esses são compostos parafínicos com cadeia alquílica com 1, 5, 10 e 20 carbonos, respectivamente.

A composição global dos componentes considerada nesse caso está descrita na Tabela 4.9 e os dados operacionais estão descritos na Tabela 4.10.

Tabela 4.9: Composição global dos componentes.

| | |
|------------|------|
| Metano | 0,50 |
| n-Pentano | 0,10 |
| n-Decano | 0,10 |
| n-Eicosano | 0,30 |

Tabela 4.10: Dados operacionais.

| | |
|-------|---------|
| T_0 | 110°C |
| P_0 | 80 bar |
| Q | 20 kg/s |

Os perfis axiais de pressão, temperatura, densidade e velocidade da mistura, bem como, de fração mássica vaporizada estão ilustrados nas Figuras 4.6, 4.7, 4.8, respectivamente.

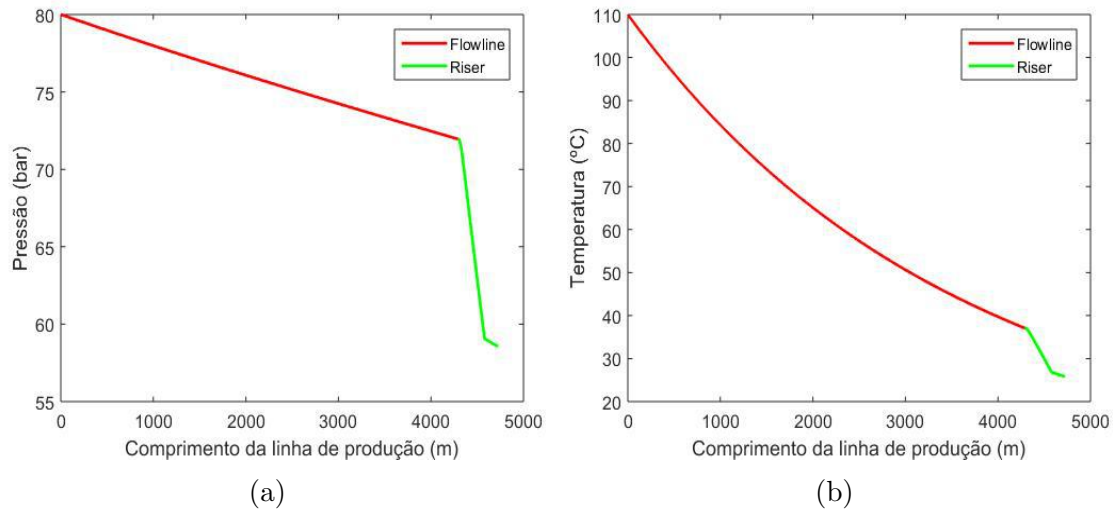


Figura 4.6: Perfis axiais de (a) pressão e (b) temperatura.

Os perfis de temperatura e pressão estão de acordo com a literatura em relação ao comportamento dessas variáveis ao longo da elevação de um fluido em poços de petróleo com configuração similar. Por exemplo, a temperatura do fluido tende a cair devido, principalmente, à transferência de calor através da condução de calor pela parede da *flowline*, *riser*, bem como, o isolamento; e convecção através de lâmina d'água que está em volta dos dutos segundo BRILL e MUKHERJEE (1999).

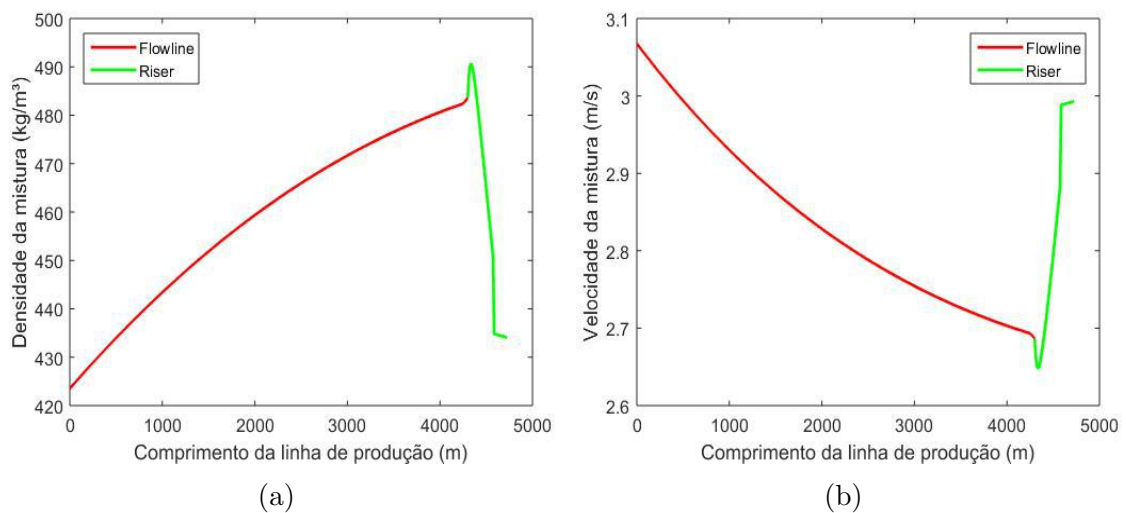


Figura 4.7: Perfis axiais de (a) densidade e (b) velocidade da mistura.

Segundo THOMAS (2001), à medida que a mistura se eleva no *riser* há uma redução da pressão, o que pode ser visualizado na Figura 4.6a resultando em aumento progressivo da vaporização da fase líquida. Esse aumento faz com que a densidade da mistura diminua ao longo do escoamento e, conseqüentemente, a velocidade da mistura seja crescente. Esses comportamentos podem ser visualizados no perfis

axiais ilustrados nas Figuras 4.7a e 4.7b, respectivamente, na região que corresponde ao *riser*. O aumento da velocidade acontece devido à redução da densidade (maior vaporização). Esses comportamentos são resultantes da transição entre os regimes de escoamento verticais citados na Seção 2.3. THOMAS (2001) ainda afirma que se não a vaporização da fase líquida, a qual resulta na diminuição da densidade do óleo que está escoando, a pressão do reservatório seria insuficiente para elevar o óleo até a cabeça do poço.

Na primeira seção da tubulação, *flowline*, a velocidade da mistura sofre pouca variação, como pode ser visto na 4.7b, e a densidade da mistura aumenta nessa região, 4.7a. Ao analisar a Figura 4.8 nota-se que na *flowline* a fração mássica vaporizada é descendente, ou seja, a região de vapor diminui. Esses fenômenos ocorrem devido: (1) à redução da temperatura maior que a redução de pressão provoca alguma condensação de vapor e (2) à inclinação da *flowline* ser quase nula (-0,2 graus). Em contraste, o *riser* tem uma inclinação igual a 71,6 graus nos seus primeiros 284 metros causando uma grande redução da pressão e o conseqüente aumento da vaporização.

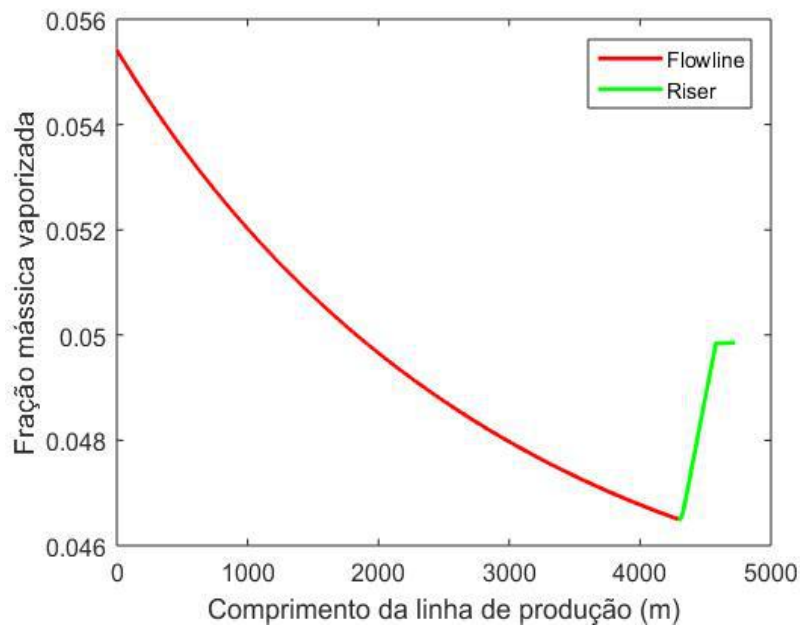


Figura 4.8: Perfil axial da fração mássica vaporizada.

4.4 Efeito da Composição Global dos Componentes e Pressão do Sistema na TIAC

Sabe-se que as principais variáveis que podem influenciar a TIAC são: (1) temperatura, (2) composição global dos componentes e (3) pressão. Dentro desse contexto, simulou-se a TIAC em função da pressão do sistema para os casos 1, 2, 3, 4 e 5 que estão descritos na Tabela 4.11. Os resultados dessas simulações podem ser vistos na Figura 4.9.

Tabela 4.11: Composição global dos componentes para os casos 1, 2, 3, 4 e 5.

| Caso | Metano | n-Pentano | n-Decano | n-Eicosano |
|------|--------|-----------|----------|------------|
| 1 | 0,30 | 0,10 | 0,10 | 0,50 |
| 2 | 0,40 | 0,10 | 0,10 | 0,40 |
| 3 | 0,50 | 0,10 | 0,10 | 0,30 |
| 4 | 0,60 | 0,10 | 0,10 | 0,20 |
| 5 | 0,70 | 0,10 | 0,10 | 0,10 |

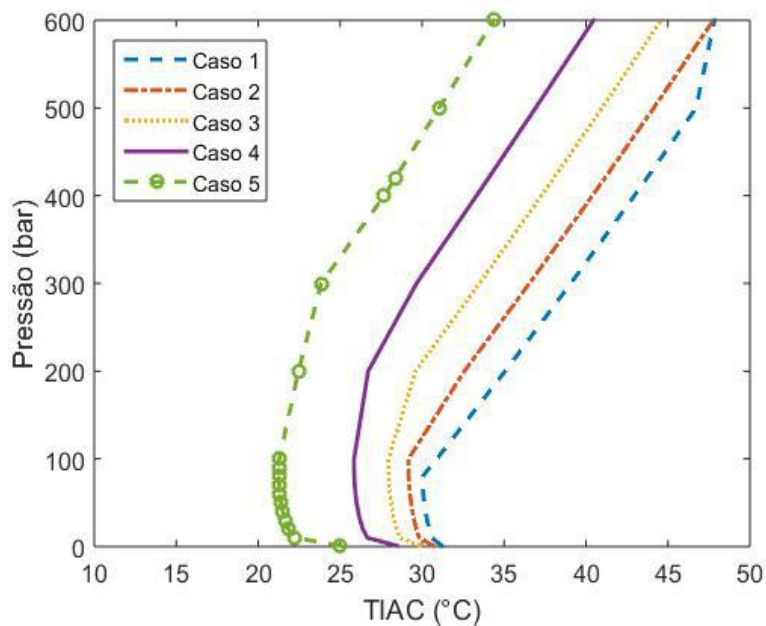


Figura 4.9: Cálculo da TIAC em função da pressão para os casos 1, 2, 3, 4 e 5.

Ao analisar a Figura 4.9, nota-se que quanto maior a quantidade de compostos leves presente na mistura, menor será a TIAC. Por exemplo, o 'Caso 5' possui a maior quantidade de metano, ou seja, a maior quantidade de compostos leves. Assim, a curva referente a esse caso se encontra mais à esquerda do gráfico. Em contrapartida,

o "Caso 1" possui a menor quantidade de metano, ou seja, a menor quantidade de compostos leves, logo essa curva se encontra mais à direita do gráfico.

Outra variável que pode influenciar a TIAC é a pressão. Essa variável não influencia significativamente a TIAC como pode ser visto na Figura 4.9. Com o objetivo de verificar o efeito da pressão analisou-se o 'Caso 1' e o 'Caso 3'. A Figura 4.9 mostra que para o 'Caso 1' quando a pressão é igual a 1 bar e 100 bar, a TIAC é igual a, respectivamente, 31,19 °C e 30,9 °C. Logo, a TIAC variou -0,3 °C. A TIAC tem uma variação significativa quando aumenta-se a pressão para 600 bar, nesse caso a variação é igual a 15,94 °C. Esse mesmo comportamento é visto ao analisar o 'Caso 3', por exemplo, quando a pressão igual a 1 bar e 100 bar, a TIAC é igual a 29,89 e 27,95 °C, respectivamente. Nota-se uma variação igual a -1,94 °C, um pouco maior do que a mesma análise feita para o 'Caso 1', mas ainda sem efeitos significativos. Ao aumentar a pressão para 600 bar, a TIAC é igual a 44,59 °C, logo uma variação igual a 14,7 °C. Portanto, para este trabalho a variação da pressão terá um efeito considerado muito pequeno pois iremos trabalhar com pressões entre 50 e 100 bar, e como visto ao analisar a Figura 4.9, nesta região o efeito da pressão não é significativo.

Nota-se também, na Figura 4.9, que no primeiro momento a TIAC diminui à medida que a pressão aumenta e, posteriormente, esta começa a aumentar. Esse comportamento é verificado para todos os casos estudados. Isso acontece, possivelmente, devido à região bifásica (líquido e vapor) a baixas pressões e região monofásica (fase líquida) a altas pressões.

Em seguida, simulou-se a TIAC em função da pressão do sistema para os casos 1, 2, 3, 4 e 5 que estão descritos na Tabela 4.11 desconsiderando o Fator de Poyting e comparou-se os resultados dessas simulações com o caso anterior, em que considerou-se o Fator de Poyting. Os resultados dessas simulações podem ser vistos na Figura 4.10.

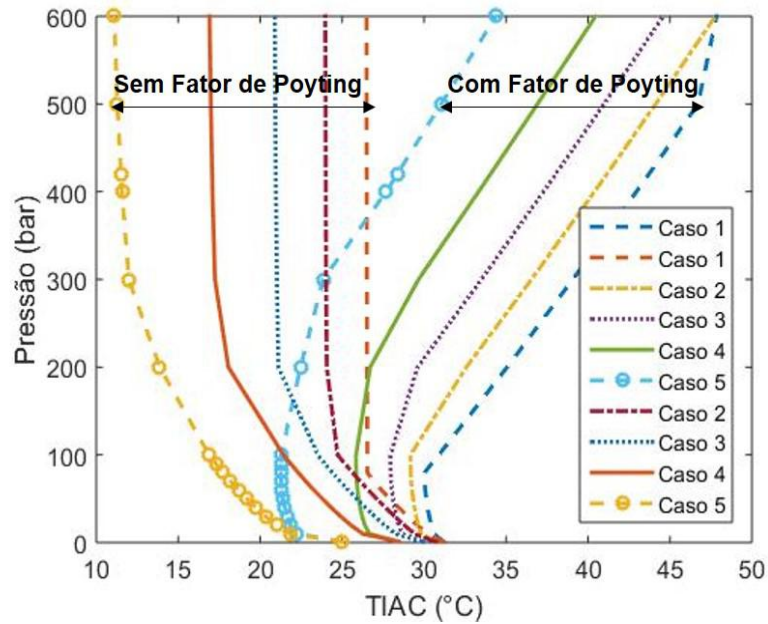


Figura 4.10: Cálculo da TIAC em função da pressão para os casos 1, 2, 3, 4 e 5 sem e com o Fator de Poyting.

Ao analisar a Figura 4.10, nota-se que em pressões acima de cerca de 50 bar, o termo que calcula a influência da pressão no cálculo da fugacidade do componente i puro na fase sólida, o Fator de Poyting, influencia o cálculo da TIAC. Para o caso em que se desconsiderou o Fator de Poyting, em pressões acima de 300 bar, o valor da TIAC sofre uma variação muito pequena. Portanto, deve-se considerar o Fator de Poyting para o cálculo da TIAC em sistema sob altas pressões. Na Figura 4.11 é possível observar que em pressões baixas (1 - 50 bar) a variação da TIAC é muito pequena.

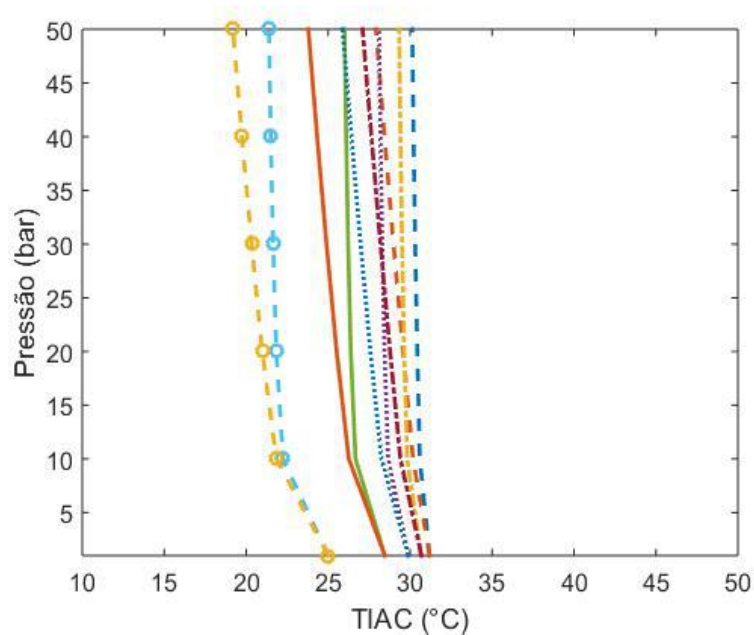


Figura 4.11: Cálculo da TIAC em função da pressão para os casos 1, 2, 3, 4 e 5 sem e com o Fator de Poyting.

4.5 Verificação da Precipitação de Parafinas ao Longo do Escoamento

Até esse ponto foi visto que os perfis axiais das variáveis do Modelo *Drift-Flux* mostram-se fieis ao comportamento esperado pela literatura. Logo, pode-se então incluir o cálculo da TIAC ao longo do escoamento. A partir deste ponto foi usada a composição global descrita pelo Caso 5. Vale ressaltar que essa é uma escolha arbitrária.

Neste trabalho, considerou-se um erro de $+5^{\circ}\text{C}$ no cálculo da TIAC nas simulações.

Os dados operacionais utilizados nesse caso estão descritos na Tabela 4.12. Com essas condições as equações diferenciais do Modelo *Drift-Flux* foram resolvidas e calculou-se em que região do domínio pode ocorrer a precipitação de parafinas e, conseqüente, deposição na parede dos dutos. A Figura 4.12 mostra os resultados dessa simulação.

Tabela 4.12: Dados operacionais.

| | |
|-------|---------|
| P_0 | 80 bar |
| Q | 20 kg/s |

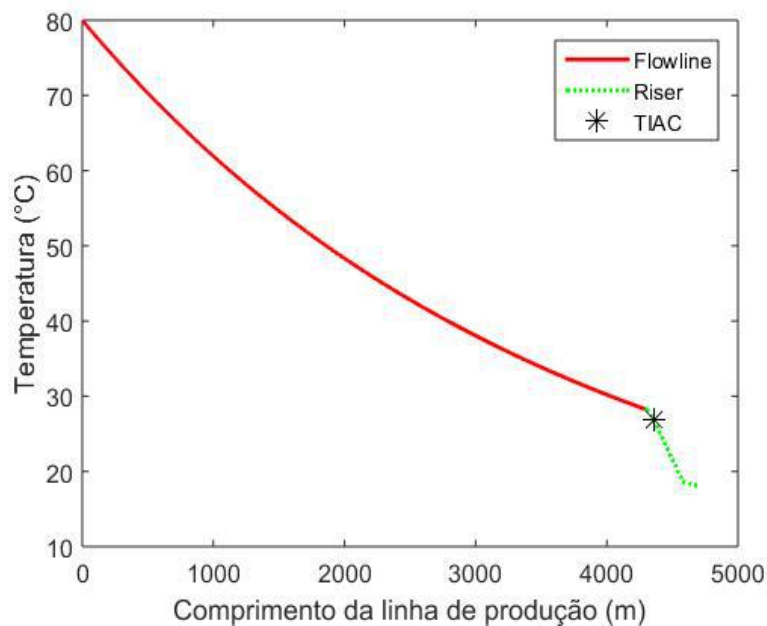


Figura 4.12: Cálculo da TIAC ao longo do escoamento bifásico.

A Figura 4.12 mostra que ocorreu precipitação de parafinas na seção que envolve o *riser*. Ao reduzir a temperatura de entrada do sistema para 65 °C, a Figura 4.13 mostra que agora a precipitação de parafinas ocorreu na *flowline*.

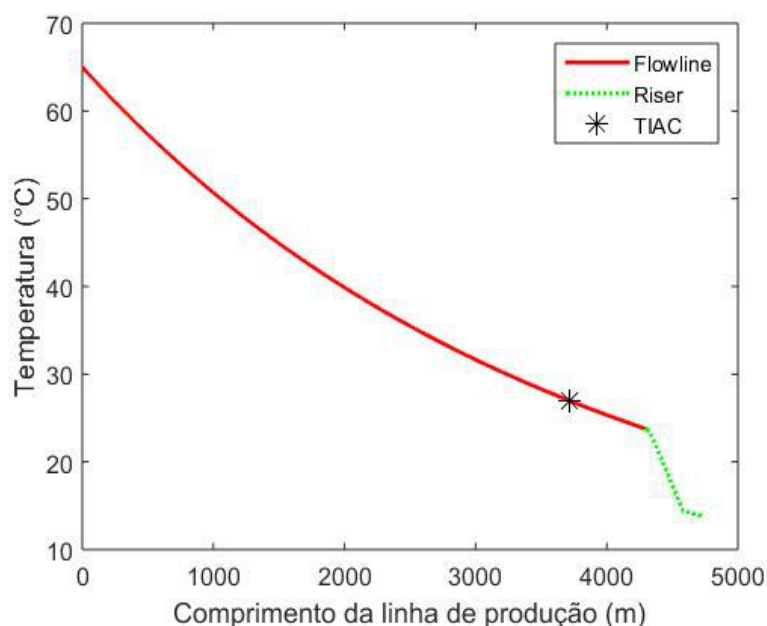


Figura 4.13: Cálculo da TIAC ao longo do escoamento bifásico.

Para que não ocorra a precipitação de parafinas ao longo de toda a linha de produção deve-se calcular T_0 tal que não satisfaça a condição de precipitação definida

por LIRA-GALEANA *et al.* (1996). Os dados operacionais utilizados nesse caso estão descritos na Tabela 4.12. A Figura 4.14 mostra os resultados dessa simulação.

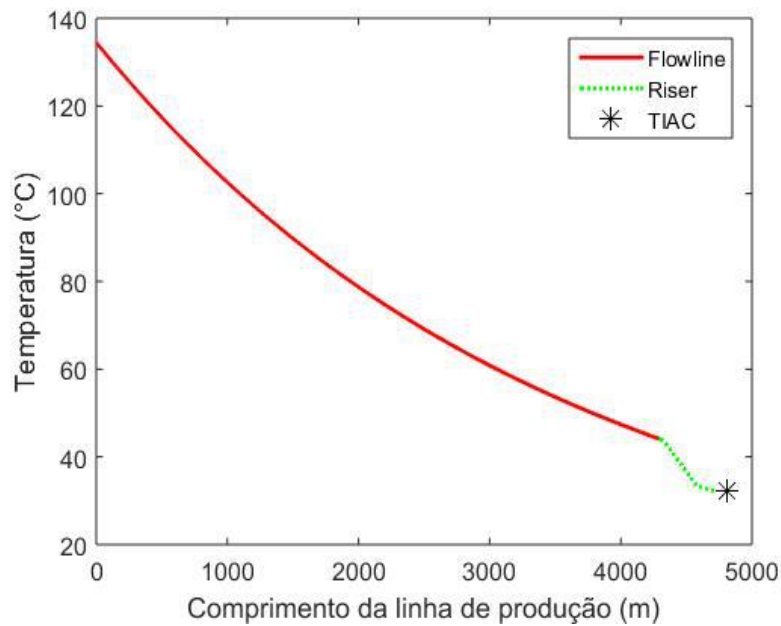


Figura 4.14: Escoamento bifásico sem precipitação de parafinas.

A Figura 4.14 mostra que para as condições de entrada de pressão e vazão mássica, bem como, as dimensões e configurações do campo de petróleo descritas anteriormente, a temperatura à montante da linha de produção tem que ser maior que 134,5 °C para que não ocorra precipitação de parafinas ao longo do escoamento bifásico.

Com o objetivo de analisar o efeito da vazão mássica de entrada, Q , no cálculo de T_0 tal que não ocorra a precipitação de parafinas ao longo do escoamento, realizou-se uma nova simulação variando o valor dessa variável. Os dados operacionais utilizados nesse caso estão descritos na Tabela 4.13. Os resultados dessa simulação podem ser vistos nas Figuras 4.15 e 4.16.

Tabela 4.13: Dados operacionais.

| | |
|-------|------------------|
| P_0 | 80 bar |
| Q | 15, 20 e 25 kg/s |

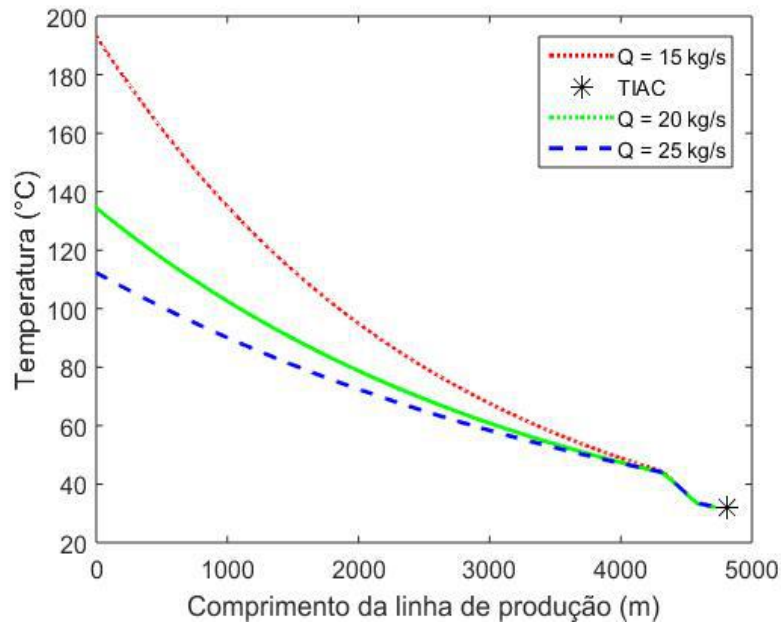


Figura 4.15: Escoamento bifásico sem precipitação de parafinas.

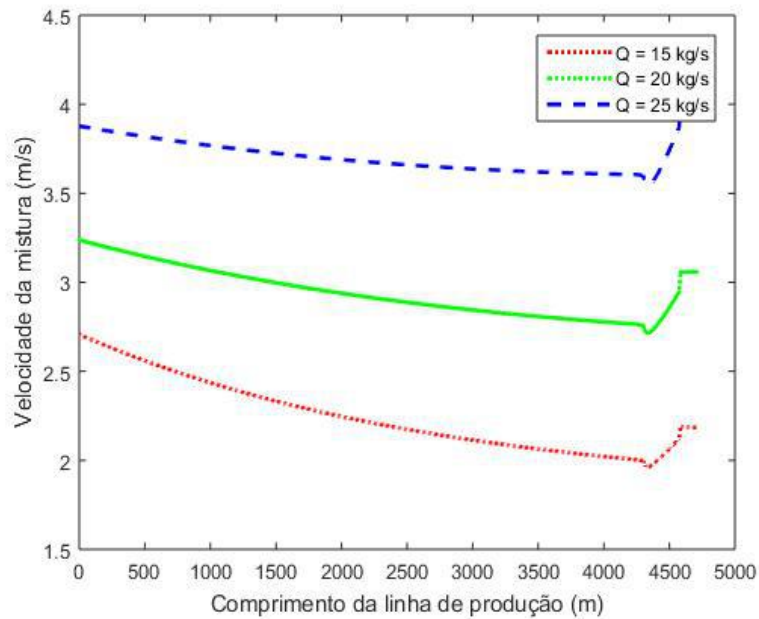


Figura 4.16: Perfis axiais de velocidade da mistura.

A Figura 4.15 mostra que para os valores de vazão mássica de entrada iguais a 15, 20 e 25 kg/s, T_0 tem que ser maior que 193,2, 134,4 e 112,3 °C, respectivamente. Nota-se que o aumento da vazão mássica de óleo escoando dentro de linha de produção causou uma diminuição na temperatura mínima de entrada, tal que não ocorra a precipitação de parafina.

A Figura 4.16 mostra que em todo o domínio a velocidade da mistura para o

caso em que Q é igual a 25 kg/s é maior. Essa maior velocidade da mistura faz com que o tempo de residência dessa mistura dentro da linha de produção seja menor, logo a quantidade de calor transferida para a vizinhança é menor e, conseqüentemente, a temperatura mínima inicial para o caso em que Q é igual a 25 kg/s é menor.

Com o objetivo de analisar o efeito da pressão de entrada, P_0 , no cálculo de T_0 , tal que não ocorra a precipitação de parafinas ao longo do escoamento, realizou-se uma nova simulação variando o valor dessa variável. Os dados operacionais utilizados nesse caso estão descritos na Tabela 4.14. Os resultados dessa simulação podem ser vistos nas Figuras 4.17, 4.19a e 4.19b.

Tabela 4.14: Dados operacionais.

| | |
|-------|-----------------|
| P_0 | 70, 75 e 80 bar |
| Q | 20 kg/s |

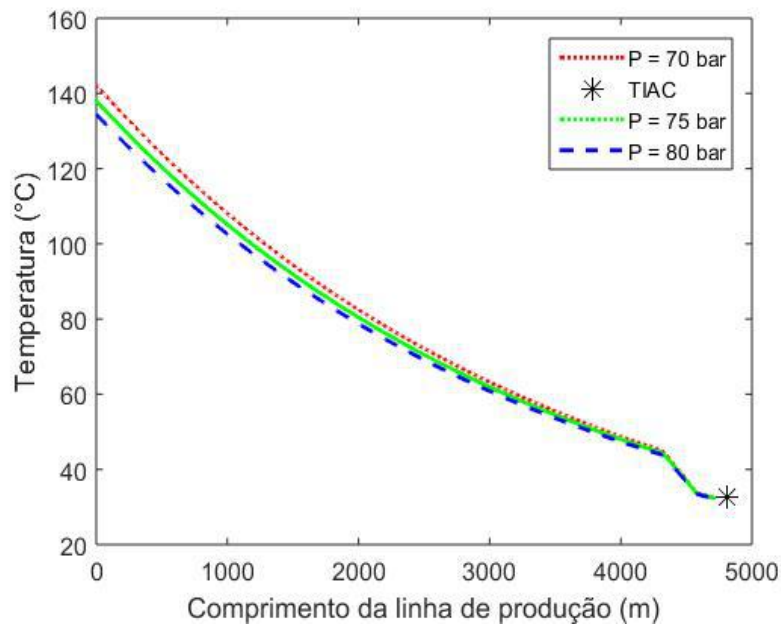


Figura 4.17: Escoamento bifásico sem precipitação de parafinas.

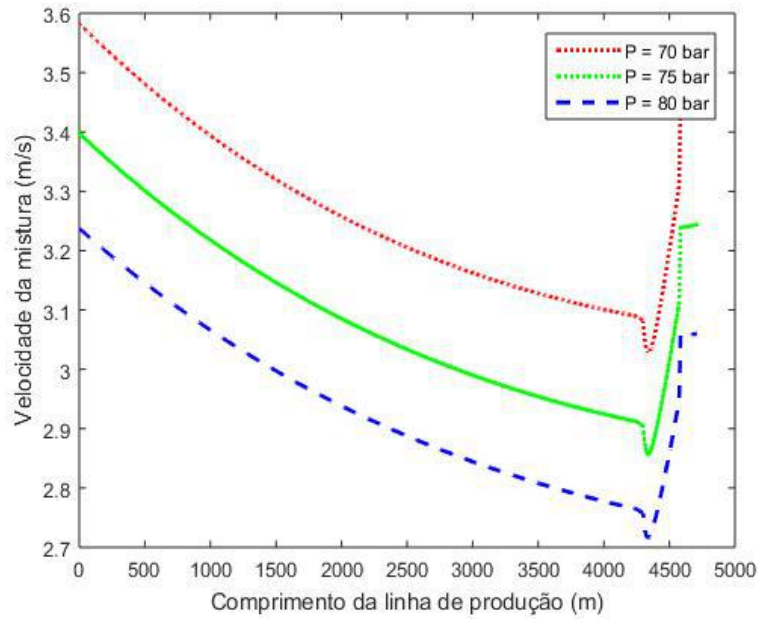


Figura 4.18: Perfis axiais de velocidade da mistura.

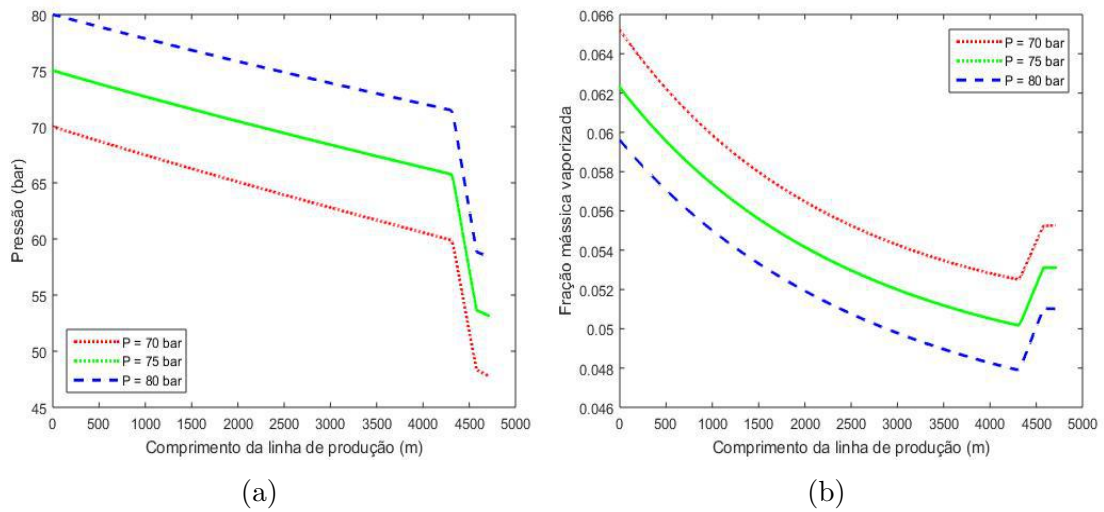


Figura 4.19: Perfis axiais de (a) pressão e (b) fração mássica vaporizada.

A Figura 4.17 mostra que quando P_0 é igual a 80, 75 e 70 bar, o valor de T_0 é igual a 134,5, 138 e 142,2 °C, respectivamente. Para esse caso, quanto maior a pressão de entrada da linha de produção, menor será a temperatura mínima de entrada.

A Figura 4.18 mostra que para o caso com a menor temperatura mínima de entrada da linha de produção, P_0 igual a 80 bar, a velocidade da mistura é menor durante toda a região do domínio. Ao contrário do caso anterior, em que para o caso com maior velocidade da mistura a temperatura mínima de entrada da linha

de produção foi menor. Neste caso, esse não vai ser o fator que vai influenciar o cálculo de T_0 . A Figura 4.19b mostra que a fração mássica vaporizada para o caso em que P_0 é igual a 70 bar é maior em toda a região da linha de produção. Isso ocorre pois como a pressão é menor em todo o domínio, como mostra a Figura 4.19a, a condensação da fase vapor é menor na região da *flowline* e a vaporização é maior na região do *riser*. A menor condensação da fase vapor faz com que os compostos leves permaneçam nessa fase e a subsequente maior vaporização da fase líquida faz com que os compostos leves que se encontram nessa fase migrem para a fase vapor. Diante disso, a fração molar dos componentes pesados dessa mistura na fase líquida é maior. Esse fato favorece a precipitação de parafinas, logo para o caso em que P_0 é igual a 70 bar, a temperatura mínima de entrada da linha de produção, tal que não ocorra precipitação de parafinas, será maior.

Capítulo 5

Conclusões

Neste trabalho, estudou-se a precipitação de parafinas ao longo de um escoamento bifásico unidimensional apresentando todas as definições, correlações e modelos utilizados. Para o cálculo da temperatura de aparecimento da parafina foi necessário considerar o efeito da pressão, ou seja, foi necessário incluir o Fator de Poyting na Equação 2.18, que calcula a fugacidade da fase sólida, em condições de operação de alta pressão.

Para este trabalho, optou-se pelo uso do Modelo *Drift-Flux* para simular o escoamento bifásico de um óleo. De acordo com TEIXEIRA (2016), essa escolha foi feita levando em consideração o compromisso entre a acurácia do modelo e o custo computacional do mesmo. Escolheu-se a abordagem algébrico diferencial para a solução das equações diferenciais e constitutivas do modelo. Vale ressaltar que, mesmo devido ao grande número de correlações necessárias para a solução desse modelo, o tempo de simulação foi considerado pequeno.

Para o cálculo da TIAC, utilizou-se o Modelo Multisólido onde a verificação da precipitação de parafinas é realizada através da Análise de Estabilidade. Para o cálculo da fugacidade da fase sólida e líquida utilizou-se a correlação proposta por NICHITA *et al.* (2001) e a Equação de Estado de Peng-Robinson (ROBINSON *et al.*, 1985), respectivamente.

O comportamento exibido pelo Modelo *Drift-Flux* está de acordo com o comportamento esperado pela literatura, o que ficou constatado ao simular uma mistura parafínica com quatro componentes e comparar os resultados com a teoria disponível na literatura.

Os efeitos da pressão e composição global dos componentes também foram estudados, neste trabalho. Verificou-se que o efeito da pressão é considerado pequeno nos valores de pressão de interesse deste trabalho e que dependendo da região em

que a mistura se encontra (bifásica ou monofásica), haverá o aumento da TIAC se a pressão aumentar. Em relação ao efeito da composição global dos componentes, pode-se concluir que quanto maior a quantidade de compostos leves na mistura, menor será a TIAC à pressão constante. O termo relacionado ao Fator de Poyting deve ser considerado no cálculo da fugacidade dos componentes puros na fase sólida em sistemas sob altas pressões.

Em relação à verificação da precipitação de parafinas ao longo do escoamento, simulou-se dois casos com temperaturas de entrada iguais a: (1) 65°C e (2) 80°C. No primeiro caso, as parafinas se precipitam na região da *flowline*, já no segundo caso, a precipitação ocorre no *riser*.

O cálculo da temperatura mínima à montante da linha de produção, tal que não ocorra a precipitação de parafinas ao longo do escoamento, foi realizado com o auxílio do Método de Newton Secante. Para esse caso, com pressão inicial e vazão volumétrica iguais a 80 bar e 20 kg/s, respectivamente, calculou-se que T_0 tem que ser maior que 134,5 °C para que não ocorra a precipitação ao longo da linha de produção, para o caso estudado.

Neste trabalho, estudou-se o efeito da pressão inicial, P_0 , e da vazão mássica de entrada, Q , no cálculo da temperatura mínima à montante da linha de produção, tal que não ocorra a precipitação de parafinas ao longo do escoamento. O aumento da vazão mássica e da pressão à montante da linha de produção causaram uma diminuição na temperatura mínima de entrada, tal que não ocorra a precipitação de parafinas ao longo do escoamento.

5.1 Sugestões para Trabalhos Futuros

A leitura desta presente dissertação permite identificar possibilidades de investigação em trabalhos futuros. Dentre essas, citam-se:

1. Simular o escoamento dinâmico de um óleo utilizando o Modelo *Drift-Flux*;
2. Propor modelos cinéticos e de aglomeração de parafinas incluindo os efeitos de tensões cisalhantes nesses dois processos;
3. Investigar os efeitos da composição, temperatura e pressão do óleo na taxa de crescimento dos cristais parafínicos;
4. Implementar o Modelo de Única Solução Sólida e o Modelo de Múltiplas Soluções Sólidas para o cálculo da TIAC.

Referências Bibliográficas

1997, *Technical Data Book- Petroleum Refining*. American Petroleum Institute.

ABRAMS, D. S., PRAUSNITZ, J. M., 1975, “Statistical Thermodynamics of Liquid Mixtures: A New expression for the Excess Gibbs Energy of Partly or Completely Miscible Systems”, *AIChE Journal*, v. 21, n. 1, pp. 116–128.

AIYEJINA, A., PRASAD, D., PILGRIM, A., et al., 2011, “International Journal of Multiphase Flow Wax formation in oil pipelines : A critical review”, *International Journal of Multiphase Flow*, v. 37, n. 7, pp. 671–694. ISSN: 0301-9322. doi: 10.1016/j.ijmultiphaseflow.2011.02.007. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijmultiphaseflow.2011.02.007>>.

BEGGS, H. D., BRILL, J. P., 1973, “Escoamento Bifásico Óleo-Água com Precipitação de Parafinas em Dutos Submarinos de Produção de Petróleo”. In: *47th Annual Fall Meeting^o PDPetro*, pp. 607–617, San Antonio.

BHAGWAT, S. M., GHAJAR, A. J., 2014, “A flow pattern independent drift flux model based void fraction correlation for a wide range of gas-liquid two phase flow”, *International Journal of Multiphase Flow*, v. 59, pp. 186–205. ISSN: 03019322. doi: 10.1016/j.ijmultiphaseflow.2013.11.001. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijmultiphaseflow.2013.11.001>>.

BORDALO, S. N., OLIVEIRA, R. D. C., 2001, “Escoamento Bifásico Óleo-Água com Precipitação de Parafinas em Dutos Submarinos de Produção de Petróleo”. In: *4^o PDPetro*, pp. 1–11, Rio de Janeiro. Editora Interciência.

BRENAN, K. E., CAMPBELL, S. L., PETZOLD, L. R., 1987, *Numerical Solution of Initial-Value Problems in Differential-Algebraic Equations*. Philadelphia, Society for Industrial and Applied Mathematics. ISBN: 0898713536.

BRILL, J. P., MUKHERJEE, H., 1999, *Multiphase Flow in Wells*. Richardson, Texas, Society of Petroleum Engineering.

- CALSEP S/A, I., 2018. “Hydrates and Wax”. Janeiro. Disponível em: <<http://www.calsep.com/services/Hydrates-Wax.html>>.
- COUTINHO, J. A. P., ANDERSEN, S. I., STENBY, E. H., 1995, “Evaluation of Activity Coefficient Models in Prediction of Alkane Solid-Liquid Equilibria”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 103, pp. 23–39.
- COUTINHO, J. A., 1998, “Predictive UNIQUAC: A new model for the description of multiphase solid-liquid equilibria in complex hydrocarbon mixtures”, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 37, n. 12, pp. 4870–4875. ISSN: 08885885. doi: 10.1021/ie980340h.
- COUTO, G. H., CHEN, H., DELLECASE, E., et al., 2006, “An Investigation of Two-Phase Oil / Water Paraffin Deposition”. In: *Offshore Technology Conference*, pp. 1–7, Texas, Estados Unidos.
- DARIDON, J.-L., PAULY, J., COUTINHO, J. A. P., et al., 2001, “Solid-Liquid-Vapor Phase Boundary of a North Sea Waxy Crude: Measurement and Modeling”, *Energy & Fuels*, v. 15, pp. 730–735.
- DAUPHIN, C., DARIDON, J. L., COUTINHO, J., et al., 1999, “Wax Content Measurements in Partially Frozen Paraffinic Systems”, pp. 135–151.
- DERAKHSHAN, T., SHARIATI, A., 2012, “Journal of Petroleum Science and Engineering Prediction of wax precipitation temperature in petroleum reservoirs upon methane injection”, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v. 98-99, pp. 1–10. ISSN: 0920-4105. doi: 10.1016/j.petrol.2012.08.012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.petrol.2012.08.012>>.
- DUNS, H. J., ROS, N. C. J., 1963, “Vertical Flow of Gas and Liquid Mixtures in Wells”. In: *Sixth World Petroleum Congress*, Tóquio.
- FIROOZABADI, A., 1999, *Thermodynamics of Hydrocarbon Reservoirs*. McGraw-Hill.
- FLORY, P. J., 1953, *Principles of Polymer Chemistry*. George Fisher Baker Non-Resident Lec. Cornell University Press. ISBN: 0801401348,9780801401343. Disponível em: <<http://gen.lib.rus.ec/book/index.php?md5=D1399441ED8F626F82B82980F12E0688>>.
- GRIFFITH, P., WALLIS, G. B., 1961, “Two-Phase Slug Flow”, *Journal of Heat Transfer*, pp. 307–318. ISSN: 00652717. doi: 10.1016/S0065-2717(08)70026-1.

- HANKINSON, R. W., THOMSON, G. H., 1979, “A New Correlation for Saturated Densities of Liquids and Their Mixtures”, *AIChE Journal*, v. 25, n. 4, pp. 653–663.
- HANSEN, J. H., FREDENSLUND, A., PEDERSEN, K. S., et al., 1988, “A Thermodynamic Model for Predicting Wax Formation in Crude Oils”, *AIChE Journal*, v. 34, n. 12, pp. 1937–1942.
- HIBIKI, T., ISHII, M., 2003, “One-dimensional drift-flux model and constitutive equations for relative motion between phases in various two-phase flow regimes”, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, v. 46, n. 25, pp. 4935–4948. ISSN: 00179310. doi: 10.1016/S0017-9310(03)00322-3.
- HUANG, Z., SENRA, M., KAPOOR, R., et al., 2011, “Wax Deposition Modeling of Oil/Water Stratified Channel Flow”, v. 57, n. 4, pp. 841–851. doi: 10.1002/aic.
- INCROPERA, F. P., DEWITT, D. P., BERGMAN, T. L., et al., 2002, *Fundamentos de Transferência de Calor e Massa*, v. 6. LTC. ISBN: 9780471457282.
- ISHII, M., HIBIKI, T., 2011, *Thermo-Fluid Dynamics of Two-Phase Flow*. Nova Iorque, Springer Science+Business Media. ISBN: 9781441979841.
- KESLER, M. G., LEE, B. I., 1976, “Improve Prediction of Enthalpy Fractions”, v. 55 (03), pp. 153–158.
- KLEINSTREUER, C., 2003, *Two-Phase Flow: Theory and Applications*. Nova Iorque, Nova Iorque, Taylor& Francis.
- LARSEN, B. L., RASMUSSEN, P., FREDENSLUND, A., 1987, “A Modified UNI-FAC Group-Contribution Model for Prediction of Phase Equilibria and Heats of Mixing”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 26, pp. 2274–2286.
- LEE, A. L., GONZALEZ, M. H., EAKIN, B. E., 1966, “The Viscosity of Natural Gases”, *Journal of Petroleum Technology*, pp. 997–1000.
- LEE, B. I., KESLER, M. G., 1975, “A Generalized Thermodynamic Correlation Based on Three-Parameter Corresponding States”, *AIChE Journal*, v. 21, n. 3, pp. 510–527.
- LIMA, G. F. D., CARVALHO, V., FREITAS, G. D., et al., 2014, “Proposta para Controle de Velocidade de PIG’s Utilizando a Placa Arduina”. In: *Rio Oil & Gas Expo and Conference*, pp. 1–7, Rio de Janeiro, Brasil.

- LIRA-GALEANA, C., FIROOZABADI, A., PRAUSNITZ, J. M., 1996, “Thermodynamics of Wax Precipitation in Petroleum Mixtures”, *AIChE Journal*, v. 42, n. 1.
- LOHRENZ, J., BRAY, B. G., CLARK, C. R., 1964, “Calculating Viscosities of Reservoir Fluids From Their Compositions”. In: *SPE Annual Fall Meeting*, pp. 1171–1176, Houston, Texas.
- LYDERSEN, A., STATION, E. E., GREENKORN, R., et al., 1955, *Estimation of Critical Properties of Organic Compounds by the Method of Group Contributions*. Report // University of Wisconsin, College of Engineering, Engineering Experiment Station. University of Wisconsin. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=nmFtYgEACAAJ>>.
- MANDHANE, J. M., GREGORY, G. A., AZIZ, K., 1974, “A Flow Pattern Map for Gas-Liquid Flow in Horizontal Pipes”, *International Journal of Multiphase Flow*, v. 1, pp. 537–553.
- MUKHERJEE, H., 1979, *An experimental study of inclined two-phase flow*. Tese de Doutorado, University of Tulsa.
- NEMOTO, R. H., BALIÑO, J. L., TANAKA, R. L., et al., 2010, “A Case of Study in Flow Assurance of a Pipeline-Rise System Using Olga”. In: *13th Brazilian Congress of Thermal Sciences and Engineering*, Uberlandia, Minas Gerais, Brasil.
- NICHITA, D. V., GOUAL, L., COLLEGE, I., et al., 2001, “Wax Precipitation in Gas Condensate Mixtures”, *SPE Production & Facilities*, , n. November.
- ORKISZEWSKI, J., 1967, “Predicting Two- Phase Pressure Drops in Vertical Pipe”, *Journal of Petroleum Technology*, v. 19, n. 06, pp. 829–838.
- PAN, H., FIROOZABADI, A., FOTLAN, P., 1997, “Pressure and Composition Effect on Wax Precipitation : Experimental Data and Model Results”, *SPE Production & Facilities*, , n. November, pp. 250–258.
- PEDERSEN, K. S., SKOVBOG, P., RONNINGSEN, H. P., 1991, “Wax Precipitation for North Sea Crude Oils. 4. Thermodynamic Modeling”, *Energy & Fuels*, , n. 5, pp. 924–932.
- PETROBRAS, 2015. “Apresentamos resultados e perspectivas no pré-sal em palestra na OTC 2015”. Disponível em: <<http://www.petrobras.com.br/fatos-e-dados/>>

apresentamos-resultados-e-perspectivas-no-pre-sal-em-palestra-na-otc-2015.
htm>.

PRAUSNITZ, J. M., 1958, “Regular Solution Theory for Gas-liquid Solutions”,
AIChE Journal, v. 4, n. 3, pp. 269–272.

PRAUSNITZ, J. M., LICHTENTHALER, R. N., DE AZEVEDO, E. G., 1986,
Molecular Thermodynamics of Fluid Phase Equilibria. Prentice Hall PTR.

QUAYLE, O. R., 1953, *The Parachor of Organic Compounds*. Relatório técnico,
Emory University, Georgia.

REID, R. C., PRAUSNITZ, J. M., POLING, B. E., 1987, *The properties of gases
and liquids*. McGraw-Hill. ISBN: 0070517991,9780070517998.

RIAZI, M. R., DAUBERT, T. E., 1980, “Simplify Predictions”, *Hydrocarbon Pro-
cessing*, pp. 115–116.

RIAZI, M. R., 2005, *Characterization and Properties of Petroleum Fractions*. 1 ed.
Philadelphia, International Standards Worldwide. ISBN: 0803133618.

RIAZI, M. R., AL-SAHHAF, T. A., 1995, “Physical Properties of n-Alkanes and
n-Alkylhydrocarbons: Application to Petroleum Mixtures”, *Ind. Eng.
Chem. Res.*, v. 34, pp. 4145–4148.

ROBINSON, D. B., PENG, D.-Y., CHUNG, S. Y.-K., 1985, “The Development of
The Peng - Robinson Equation and Its Application to Phase Equilibrium
in a System Containing Methanol”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 24, pp. 25–
41.

RONNINGSEN, H. P., SOMME, B. F., PEDERSEN, K. S., 1997, “An Improved
Thermodynamic Model for Wax Precipitation: Experimental Foundation
and Application”. In: *8th International Conference on Multiphase’97*, pp.
18–20, Cannes, France.

ROSA, A. J., CARVALHO, R. D. S., XAVIER, J. A., 2006, *Engenharia de Reser-
vatórios de Petróleo*. Rio de Janeiro, Editora Interciência.

SARICA, C., PANACHAROENSAWAD, E., 2012, “Review of Paraffin Deposition
Research under Multiphase Flow Conditions”, *Energy & Fuels*, v. 26,
pp. 3968–3978.

SCHLUMBERGER, 2018a. “OLGA Wax”. Janeiroa. Disponível em: <<https://www.software.slb.com/products/olga/olga-solids-management/wax>>.

- SCHLUMBERGER, 2018b. “dbrSOLIDS”. Janeiro. Disponível em: <http://www.slb.com/services/characterization/reservoir/core_pvt_lab/fluid_lab_services/fluid_lab_software/dbrsolids_software.aspx>.
- SECCHI, A. R., 2012. “Differential Algebraic System Solver in C”. <http://www.enq.ufrgs.br/enqlib/numeric>.
- SILVA, V. M. D., 2013, *Precipitação de Parafinas a Partir de Petróleo Contendo Componentes Leves em Altas Pressões*. Tese de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro.
- SMITH, J. M., VAN NESS, H. C., ABBOTT, M. M., 2007, *Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química*. 7 ed. Rio de Janeiro, LTC.
- SOAVE, G., 1972, “Equilibrium Constants from a Modified Redlich-Kwong Equation of State”, *Chemical Engineering Science*, v. 27, n. 6, pp. 1197–1203.
- SPENCER, C. F., DANNER, R. P., 1972, “Improved Equation for Prediction of Saturated Liquid Density”, *Journal of Chemical Engineering Data*, v. 17, n. 2.
- SPENCER, C. F., DAUBERT, T. E., 1973, “A Critical Evaluation of Methods for the Prediction of Critical Properties of Hydrocarbons”, *AIChE Journal*, v. 19, n. 3, pp. 482–486.
- SVENDSEN, J. A., 1993, “Mathematical Modeling of Wax Deposition in Oil Pipeline Systems”, *AIChE Journal*, v. 39, n. 8, pp. 1377–1388.
- TEIXEIRA, R. G. D., SECCHI, A. R., BISCAIA, E. C., 2014, “Two-Phase Flow in Pipes: Numerical Improvements and Qualitative Analysis for a Refining Process”, *Oil and Gas Science and Technology*, v. 70, n. 3, pp. 497–510. doi: 10.2516/ogst/2013191.
- TEIXEIRA, R. G., 2016, *Abordagem Algébrico-Diferencial na Simulação Unidimensional do Escoamento Bifásico em Dutos*. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro.
- TEIXEIRA, R. G., SECCHI, A. R., BISCAIA, E. C., 2015, “Differential-Algebraic Approach to Solve Steady-State Two-Phase Flow Drift-Flux Model with Phase Change”. In: *12th International Symposium on Process Systems Engineering and 25th European Symposium on Computer Aided Process Engineering*, v. 37, pp. 317–322, Copenhagen. Elsevier. doi: 10.1016/

B978-0-444-63578-5.50048-7. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780444635785500487>>.

- THOMAS, J. E., 2001, *Fundamentos da Engenharia de Petróleo*. Rio de Janeiro, Editora Interciência.
- THOMSON, G. H., BROBST, K. R., HANKINSON, W., 1982, “An Improved Correlation for Densities of Compressed Liquids and Liquid Mixtures”, *AIChE Journal*, v. 28, n. 4, pp. 671–676.
- VENKATESAN, R., 2004, *The Deposition and Rheology of Organic Gels*. Tese de Doutorado, University of Michigan.
- VIEIRA, R. C., BISCAIA JR, E. C., 2001, “Direct Methods for Consistent Initialization of DAE Systems”, *Computers and Chemical Engineering*, v. 25, pp. 1299–1311.
- WEINAUG, C. F., KATZ, D. L., 1943, “Surface Tensions of Methane- Propane Mixtures”, *Industrial and Engineering Chemistry*, v. 35, n. 2, pp. 239–246.
- WILSON, G. M., 1964, “Vapor-Liquid Equilibrium. XI. A New Expression for the Excess Free Energy of Mixing”, v. 86, n. 2, pp. 127–130.
- WON, K. W., 1986, “Thermodynamics for Solid Solution Liquid-Vapor Equilibria: Wax Phase Formation from Heavy Hydrocarbon Mixtures”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 30, pp. 265–279.
- WON, K. W., 1989, “Thermodynamic Calculation of Cloud Point Temperatures and Wax Phase Compositions of Refined Hydrocarbon Mixtures”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 53, pp. 377–396.
- WOO, G. T., GARBIS, S. J., GRAY, T. C., 1984, “Long-Term Control of Paraffin Deposition”. In: *59th Annual Conference and Exhibition*, n. 1, pp. 16–19, Houston, Texas.

Apêndice A

Propriedades físicas dos componentes puros

A Tabela A.1 e A.2 mostram as propriedades dos componentes puros no Sistema Internacional de Unidades.

Tabela A.1: Propriedades físicas dos componentes puros.

| Componente | MM (Kg/mol) | T_c (K) | P_c (Pascal) | w | V_c (Kg/m ³) | Z | w_{SRK} | Parachor | V° |
|-------------------|------------------|--------------|-------------------|--------|-------------------------------|--------|-----------|-----------------|-----------|
| Gás Carbônico | 0,0440 | 301,2111 | 7,3831E+06 | 0,2236 | 0,0021 | 0,2736 | 0,2373 | 78 | 0,0938 |
| Nitrogênio | 0,0280 | 126,2000 | 3,4001E+06 | 0,0377 | 0,0032 | 0,2905 | 0,0358 | 41 | 0,0901 |
| Metano | 0,0160 | 190,5611 | 4,5991E+06 | 0,0115 | 0,006149 | 0,2892 | 0,0074 | 72,6 | 0,0994 |
| Etano | 0,0301 | 305,3222 | 4,8721E+06 | 0,0995 | 0,004838 | 0,2808 | 0,0983 | 110,5 | 0,1458 |
| Propano | 0,0441 | 369,8278 | 4,2481E+06 | 0,1523 | 0,004539 | 0,2766 | 0,1532 | 150,8 | 0,2001 |
| n-Butano | 0,0581 | 408,1389 | 3,6481E+06 | 0,2002 | 0,004389 | 0,2754 | 0,2008 | 190,3 | 0,2544 |
| i-Butano | 0,0581 | 425,1222 | 3,7960E+06 | 0,1808 | 0,00452 | 0,2730 | 0,1825 | 181,5 | 0,2568 |
| n-Pentano | 0,0722 | 460,4278 | 3,3811E+06 | 0,2275 | 0,004339 | 0,2717 | 0,2522 | 231,0 | 0,3113 |
| i-Pentano | 0,0722 | 469,7000 | 3,3701E+06 | 0,2515 | 0,004239 | 0,2684 | 0,2522 | 225 | 0,3096 |
| n-Hexano | 0,0862 | 507,6000 | 3,0251E+06 | 0,3013 | 0,004308 | 0,2635 | 0,3007 | 270,7 | 0,3682 |
| n-Heptano | 0,1002 | 540,2000 | 2,7400E+06 | 0,3495 | 0,00427 | 0,2604 | 0,3507 | 311,34 | 0,4304 |
| n-Octano | 0,1142 | 568,7000 | 2,4900E+06 | 0,3996 | 0,004258 | 0,2571 | 0,3998 | 351,1 | 0,4904 |
| n-Nonano | 0,1283 | 594,6000 | 2,2900E+06 | 0,4435 | 0,004239 | 0,2543 | 0,4478 | 391,1 | 0,5529 |
| n-Decano | 0,1423 | 617,7000 | 2,1100E+06 | 0,4923 | 0,004214 | 0,2507 | 0,4916 | 431,2 | 0,6192 |
| n-Undecano | 0,1563 | 639,0000 | 1,9500E+06 | 0,5303 | 0,004214 | 0,2499 | 0,5422 | 470,6 | 0,6865 |
| n-Dodecano | 0,1703 | 658,0000 | 1,8200E+06 | 0,5764 | 0,004201 | 0,2466 | 0,5807 | 510,1 | 0,7558 |
| n-Tridecano | 0,1844 | 675,0000 | 1,6800E+06 | 0,6174 | 0,004201 | 0,2473 | 0,6340 | 550,7 | 0,8137 |
| n-Tetradecano | 0,1984 | 693,0000 | 1,5700E+06 | 0,6430 | 0,004183 | 0,2430 | 0,6821 | 591,3 | 0,9022 |
| n-Pentadecano | 0,2124 | 708,0000 | 1,4800E+06 | 0,6863 | 0,004183 | 0,2418 | 0,7254 | 631,1 | 0,9772 |
| n-Hexadecano | 0,2264 | 723,0000 | 1,4000E+06 | 0,7174 | 0,00417 | 0,2388 | 0,7667 | 670,6 | 1,0539 |

Tabela A.2: Continuação da Tabela A.1.

| | | | | | | | | | |
|-------------------|--------|----------|------------|--------|----------|--------|--------|--------|--------|
| n-Heptadecano | 0,2405 | 736,0000 | 1,3400E+06 | 0,7697 | 0,004158 | 0,2343 | 0,7946 | 769,9 | 1,1208 |
| n-Octadecano | 0,2545 | 747,0000 | 1,2700E+06 | 0,8114 | 0,004164 | 0,2275 | 0,8124 | 818,9 | 1,1989 |
| n-Nonadecano | 0,2685 | 758,0000 | 1,2100E+06 | 0,8522 | 0,00417 | 0,2236 | 0,8328 | 855,6 | 1,2715 |
| Água | 0,0180 | 647,1278 | 2,2055E+07 | 0,3449 | 0,0031 | 0,2338 | 0,3852 | 57,02 | 0,0436 |
| Pseudo-componente | 0,3770 | 853,5821 | 9,4232E+05 | 1,1051 | 1,5980 | - | - | 1018,4 | 1,7436 |