

4 Modelagem Matemática

Neste capítulo é apresentada a modelagem matemática desenvolvida no presente trabalho para a previsão do processo de deposição de parafina de um fluido multicomponente em escoamento laminar.

Para determinada condição termodinâmica de pressão e temperatura, parte dos componentes pesados presentes no óleo pode se precipitar, formando um depósito na parede do duto, o qual cresce com o tempo. Por conseguinte, desenvolve-se uma interface depósito-líquido, qualificando a deposição de parafina como um problema de fronteira móvel (ou de fronteira livre). A análise desta classe de problemas envolve dificuldades numéricas próprias, já que em muitos casos – incluindo a deposição de parafina – a solução das equações diferenciais deve satisfazer condições de contorno na fronteira e, no entanto, a localização desta é parte da solução, não sendo conhecida a priori.

Diversos métodos numéricos têm sido propostos e estão disponíveis para a resolução de problemas de fronteira livre. Uma revisão completa foi apresentada por Crank (1984). Existem duas abordagens principais. Na primeira, conhecida em inglês como *transformed-grid approach*, as equações são resolvidas com um sistema de coordenadas curvilíneas generalizadas. Como exemplo, pode-se citar o modelo de deposição de parafina de Minchola (2007), no qual o sistema de coordenadas curvilíneas móvel se adapta ao contorno da interface. Já na técnica chamada *fixed-grid approach*, também conhecida como abordagem entalpia-porosidade, o domínio do problema é representado por uma malha fixa, sendo as condições da interface contabilizadas pela definição de termos fonte adequados. Esta abordagem tem sido empregada com sucesso em muitos problemas de engenharia que envolvem mudança de fase, como o congelamento de líquidos em cavidades térmicas e a fusão de metal puro (Brent et al., 1988; Lira, 2001; Mbaye & Bilgen, 2001).

A abordagem entalpia-porosidade foi utilizada pela primeira vez para modelar a deposição de parafina por Banki et al. (2008), tratando o depósito como um meio pseudo-poroso. Como foi visto no Capítulo 2, vários autores já estudaram as propriedades dos cristais de parafina e revelaram que o depósito consiste de um gel que se comporta como um meio poroso (Holder & Winkler, 1965b;

Singh et al., 2001a). Assim, Banki et al. (2008) adicionaram um termo fonte “de Darcy” à equação de quantidade de movimento linear para descrever a desaceleração do fluxo no gel, como foi realizado por Voller & Prakash (1987) em trabalho que apresenta o desenvolvimento desta metodologia.

O presente modelo adota a abordagem entalpia-porosidade, sendo baseado nas ideias de Banki et al. (2008). Tanto a espessura quanto a composição do depósito são determinadas como uma função da posição e do tempo. Para prever a quantidade de parafina depositada, foram implementados os mecanismos de difusão molecular e de difusão de Soret, permitindo analisar a influência do gradiente de concentração e do gradiente térmico no processo de deposição. Como a composição do depósito também é estimada, o modelo desenvolvido prevê o envelhecimento do depósito.

Com o propósito de esclarecer e uniformizar a apresentação das equações, convém definirmos primeiramente alguns termos que serão aqui utilizados.

O domínio de interesse é formado por duas regiões, uma região onde só existe líquido e outra que corresponde à região do depósito. O depósito formado consiste de uma matriz de parafina sólida imóvel preenchida por líquido, com porosidade entre 1 e 0. A região de fase única líquida contém a mistura multicomponente, sendo a porosidade igual a 1. As fases sólida e líquida (ou óleo) são denotadas respectivamente pelos índices s e o .

Considerando que a fase sólida não escoar, o vetor velocidade representado por \mathbf{u} em todo o texto refere-se, automaticamente, à velocidade da mistura na fase líquida.

Como a solução líquida que escoar é tratada como uma mistura multicomponente, algumas definições importantes são apresentadas abaixo.

- n = número de componentes ou espécies
- m_i = massa da espécie i
- $m_o = \sum_{i=1}^n m_i$ = massa total da mistura na fase líquida
- $w_i = \frac{m_i}{m_o}$ = fração mássica da espécie i , portanto $\sum_{i=1}^n w_i = 1$
- ρ_i = massa específica da espécie i
- M_i = massa molecular da espécie i
- $c_i = \frac{\rho_i}{M_i}$ = concentração molar da espécie i (moles por unidade de volume)

- $x_i = \frac{c_i}{c_o}$ = composição molar da espécie i, portanto $\sum_{i=1}^n x_i = 1$
- z_i = fração molar do componente i no sistema total, líquido mais sólido
- ρ_o = massa específica da mistura na fase líquida
- $M_o = \sum_{i=1}^n x_i M_i$ = peso molecular da mistura na fase líquida
- $c_o = \frac{\rho_o}{M_o}$ = concentração molar da mistura na fase líquida
- J_i = fluxo difusivo molar da espécie i

Algumas propriedades de interesse que aparecem ao longo do texto podem referir-se tanto à fase líquida quanto à fase sólida. Neste caso, a variável será denotada com dois subíndices, sendo o primeiro representativo da fase j. Por exemplo:

- $c_{j,i}$ = concentração molar da espécie i na fase j
- $x_{o,i}$ = composição molar da espécie i na fase líquida (óleo)
- $x_{s,i}$ = composição molar da espécie i na fase sólida
- $u_{o,i}$ = velocidade da espécie i na fase líquida
- $J_{o,i}$ = fluxo difusivo molar da espécie i na fase líquida

4.1 Hipóteses Fundamentais

No presente trabalho, os efeitos gravitacionais no processo de deposição de parafina foram considerados desprezíveis, pois como foi visto no Capítulo 2, existem suficientes evidências que tornam esta uma boa suposição. Adicionalmente, de acordo com a seção de teste construída e descrita no Capítulo 3, a aproximação de escoamento bidimensional pode ser empregada. As paredes de acrílico superior e inferior do canal não são resfriadas.

O vetor velocidade em coordenadas cartesianas neste caso é escrito como:

$$\mathbf{u} = U \hat{e}_x + V \hat{e}_y \quad (4.1)$$

onde U e V são os componentes da velocidade nas direções longitudinal e transversal, respectivamente.

As equações de conservação foram escritas considerando-se as seguintes

hipóteses:

1. escoamento bidimensional;
2. escoamento laminar;
3. fluido Newtoniano;
4. condutividade térmica dos componentes constante;
5. calor específico dos componentes na fase sólida independente da temperatura;
6. perda de calor para o ambiente desprezível;
7. difusões molecular e de Soret desprezadas na direção axial;
8. difusões molecular e de Soret desprezadas na fase sólida, e;
9. difusão Browniana, dispersão por cisalhamento e deposição por gravidade desprezados.

Como realizado por Banki et al. (2008) e por vários outros autores, como Derevich & Pershukov (2008), a equação de estado cúbica de Peng-Robinson foi utilizada neste trabalho para calcular as propriedades termodinâmicas da mistura na fase líquida, mais precisamente a massa específica, a variação da entalpia molar e as fugacidades. A próxima seção apresenta a equação de estado cúbica de Peng-Robinson. Na seção seguinte, são apresentados os fundamentos teóricos sobre equilíbrio de fases e fugacidade, bases do modelo matemático.

4.2 Equação de Estado Cúbica de Peng-Robinson

O comportamento da fase líquida de um sistema pode ser adequadamente descrito por um modelo de coeficiente de atividade ou por uma equação de estado. Apesar da complexidade apresentada pelos fluidos encontrados nos reservatórios, equações de estado cúbicas simples, como a equação de Peng-Robinson com duas constantes, têm mostrado um ótimo desempenho em aplicações da engenharia de petróleo para descrever o comportamento da mistura na fase líquida (Firoozabadi, 1999). Uma equação de estado mais complexa, com muitas constantes, pode descrever melhor o comportamento de um componente puro nas condições de pressão e temperatura para as quais as constantes foram determinadas. No entanto, para prever as propriedades de um sistema contendo mais de uma espécie são necessárias regras de mistura. Como estas regras são sujeitas a

muitas incertezas, ocorre que equações mais simples, com uma ou duas constantes, são mais adequadas para prever as propriedades da mistura do que equações mais complexas, com muitas variáveis (Prausnitz et al., 1999).

Uma equação de estado (EOS) é uma expressão analítica que relaciona pressão, temperatura e volume. Como um simples exemplo, a equação de estado dos gases reais pode ser apresentada:

$$P = \frac{ZRT}{v} \quad (4.2)$$

onde P é a pressão, Z é o fator de compressibilidade, R é a constante universal dos gases, T é a temperatura e v é o volume molar específico. O fator de compressibilidade é uma medida da não idealidade dos gases, de tal modo que para gases perfeitos tem o valor 1.

Em 1873, van der Waals introduziu a primeira equação de estado empírica, criando dois parâmetros com significados físicos, a e b , para representar adequadamente os gases reais. O parâmetro a é uma medida da força de atração intermolecular. O parâmetro b , chamado co-volume, considera o empacotamento das moléculas conforme explicado por van der Waals em 1873 (Ahmed, 1946). Posteriormente, diversas equações foram desenvolvidas e importantes modificações foram sendo realizadas na EOS de van der Waals, sempre em busca de melhores previsões, como a RK-EOS de Redlich & Kwong (1949), a SRK-EOS de Soave (1972) e a PR-EOS de Peng & Robinson (1976).

De acordo com muitos autores, e como discutido em Firoozabadi (1999), a equação de Peng-Robinson com duas constantes descreve precisamente o comportamento volumétrico de misturas de hidrocarbonetos e óleos crus, e de maneira mais simples e confiável do que muitas outras equações. A PR-EOS relaciona a pressão P com o volume molar específico v da seguinte forma:

$$P = \frac{RT}{v-b_m} - \frac{a_m}{v(v+b_m)+b_m(v-b_m)} \quad (4.3)$$

onde a_m e b_m são os coeficientes de mistura, calculados em função da composição $x_{o,i}$ e das constantes a_i e b_i de cada componente. O fator de compressibilidade correspondente à equação de Peng-Robinson pode ser obtido combinando a Eq. (4.2) com a Eq. (4.3), resultando na equação cúbica:

$$Z^3 - (1 - B)Z^2 + (A - 3B^2 - 2B)Z - (AB - B^2 - B^3) = 0 \quad (4.4)$$

onde A e B são parâmetros definidos da seguinte forma:

$$A = \frac{a_m P}{R^2 T^2} \quad (4.5)$$

$$B = \frac{b_m P}{RT} \quad (4.6)$$

A solução da Eq. (4.4) produz três raízes para Z, podendo ser uma raiz real e duas imaginárias ou três raízes reais, dependendo da condição termodinâmica. No último caso, a maior raiz real corresponde ao fator de compressibilidade da fase vapor e a menor raiz real positiva corresponde ao fator de compressibilidade da fase líquida. Note que o número de raízes não tem relação com o número de fases presentes no sistema (Gundersen, 1982). Neste trabalho, utilizou-se a menor raiz real positiva, ou seja, Z para a mistura na fase líquida. Este será o fator de compressibilidade utilizado para calcular a massa específica, a variação da entalpia molar e as fugacidades da fase líquida, como será mostrado mais adiante.

As constantes a_i e b_i dependem das propriedades críticas e do fator acêntrico de cada componente como segue:

$$a_i = \alpha_i \left[1 + m_i \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_{c,i}}} \right) \right]^2 \quad (4.7)$$

$$\alpha_i = 0,45724 \frac{(RT_{c,i})^2}{P_{c,i}} \quad (4.8)$$

$$m_i = 0,37464 + 1,54226w_i - 0,26992w_i^2 \quad (0 < w_i < 0,5) \quad (4.9)$$

$$m_i = 0,37964 + 1,48503w_i - 0,1644w_i^2 + 0,01667w_i^3 \quad (0,2 < w_i < 2,0) \quad (4.10)$$

$$b_i = 0,07780 \frac{RT_{c,i}}{P_{c,i}} \quad (4.11)$$

onde $T_{c,i}$, $P_{c,i}$ e w_i são, respectivamente, a temperatura crítica, a pressão crítica e o fator acêntrico do componente i.

Para a mistura, os parâmetros a_m e b_m são definidos de acordo com certas regras de mistura. Neste trabalho, as regras que prevalecem para fluidos de petróleo foram utilizadas, sendo elas:

$$a_m = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_{o,i} x_{o,j} \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{i,j}) \quad (4.12)$$

$$b_m = \sum_{i=1}^n x_{0,i} b_i \quad (4.13)$$

onde $k_{i,j}$ é um parâmetro determinado empiricamente, chamado de parâmetro de interação binária, o qual caracteriza a interação entre pares de componentes da mistura. Logo, o parâmetro de interação binária para $i = j$ é zero. Ainda, de acordo com Slot-Petersen (1989):

- o parâmetro de interação binária cresce com o aumento da diferença entre os pesos moleculares dos dois componentes;
- para espécies similares de hidrocarbonetos, o parâmetro de interação binária é aproximadamente zero, e;
- a matriz dos coeficientes de interação binária é simétrica, isto é, $k_{i,j} = k_{j,i}$.

No presente trabalho, os parâmetros de interação binária foram calculados a partir da seguinte correlação de Chueh & Prausnitz (1967):

$$k_{i,j} = 1 - \left[\frac{2v_{c,i}^{1/6} v_{c,j}^{1/6}}{v_{c,i}^{1/3} + v_{c,j}^{1/3}} \right]^n \quad (4.14)$$

Esta equação é utilizada com sucesso para sistemas parafínicos com $n = 1$, como no trabalho de Lindeloff et al. (1999). Na expressão, $v_{c,i}$ é o volume crítico molar do componente i . Na ausência de informações, $v_{c,i}$ pode ser estimado em função de propriedades críticas e do fator acêntrico do componente i através de (Lira-Galena et al., 1996; Jeirani et al., 2007):

$$v_{c,i} = \frac{RT_{c,i}}{P_{c,i}} (0,290 - 0,085w_i) \quad (4.15)$$

4.3 Equilíbrio de Fases

Para prever o processo de deposição de parafina sob escoamento laminar, o presente trabalho incorpora um modelo termodinâmico de equilíbrio de fases sólido-líquido à solução das equações que descrevem o problema. A fim de quantificar a parafina depositada e inferir a composição da mesma, considera-se o modelo termodinâmico de fases multisólidas, ou seja, o modelo assume cada sólido como uma fase sólida independente.

A essência do problema do equilíbrio de fases consiste em relacionar quantitativamente as variáveis que descrevem o estado de equilíbrio de um sis-

tema, notadamente a pressão, a temperatura e a composição (expressa normalmente em termos de frações molares das substâncias presentes na mistura). Em outras palavras, a termodinâmica do equilíbrio de fases busca estabelecer as relações entre tais variáveis que prevalecem quando duas ou mais fases chegam a um estado de equilíbrio (Prausnitz et al., 1999).

Dados os valores de algumas das propriedades das fases no equilíbrio, a tarefa é prever as propriedades restantes. A Fig. 4.1 ilustra esquematicamente o tipo de problema que a termodinâmica do equilíbrio de fases procura resolver. Considerando que duas fases, α e β , tenham alcançado um estado de equilíbrio, tendo sido dadas a temperatura das fases e a composição da fase α ($x_{\alpha,1}; x_{\alpha,2}; \dots; x_{\alpha,n}$), o objetivo é encontrar a pressão do sistema e a composição da fase β ($x_{\beta,1}; x_{\beta,2}; \dots; x_{\beta,n}$). Alternativamente, por exemplo, se forem conhecidas a composição da fase β e a pressão, a tarefa será encontrar a composição da fase α e a temperatura do sistema, ou quaisquer outras combinações possíveis de variáveis (Prausnitz et al., 1999).

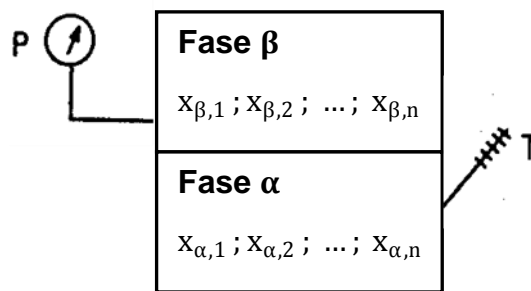


Figura 4.1: Tipo de problema do equilíbrio de fases (fonte: modificada de Prausnitz et al., 1999).

A solução do equilíbrio de fases usando a termodinâmica requer traduzir a abstração do problema para uma forma matemática e encontrar uma solução em termos de variáveis com significados físicos. Foi Gibbs quem em 1875 escreveu a equação termodinâmica de equilíbrio incorporando informações quantitativas sobre pressão, temperatura e composição, através da função *potencial químico*. A solução para o problema do equilíbrio de fases é então dada pelo simples resultado de que, no equilíbrio, o potencial químico de cada componente deve ser o mesmo em cada fase. Assim, para qualquer problema no qual deseja-se avaliar a distribuição de um componente i entre duas fases α e β em equilíbrio, tem-se:

$$\mu_{\alpha,i} = \mu_{\beta,i} \quad (4.16)$$

onde μ_i é o potencial químico do componente i .

A definição de potencial químico pode ser obtida a partir da função energia de Gibbs, G , a qual pode ser definida para sistemas isotérmicos à pressão e composição constantes, como:

$$G = U + Pv - T\mathcal{S} = H - T\mathcal{S} \quad (4.17)$$

onde U é a energia interna, P é a pressão, v é o volume específico, T é temperatura, \mathcal{S} é a entropia e H é a entalpia. Qualquer substância possui energia interna. Assim, quando um componente é adicionado ou retirado do sistema, a energia total da mistura varia. Define-se potencial químico (energia livre por mol) como a energia de Gibbs parcial molar, isto é:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial x_i} \right)_{T,P,x'} \quad (4.18)$$

Ou seja, o potencial químico é a variação da energia de Gibbs em função da variação composicional do elemento i , quando T , P e o restante da composição se mantêm constantes.

A partir da igualdade da Eq. (4.16), a questão é conhecer como μ_i está relacionado à pressão, temperatura e composição em cada fase. Para descrever estas relações, é conveniente introduzir funções auxiliares, como a *fugacidade*, com significados físicos mais reais que o conceito de potencial químico.

4.3.1 Fugacidade

Para uma substância pura, ou uma mistura com composição fixa, em um processo isotérmico, tem-se:

$$d(\mu_i) = v d(P) \quad (4.19)$$

Usando a equação dos gases ideais ($v = R T / P$) para eliminar v , obtém-se:

$$d(\mu_i) = \frac{R T}{P} d(P) = R T d(\ln P) \quad (4.20)$$

A Eq. (4.20) é utilizada para substâncias puras que se comportam como gases ideais. Para um gás real, poder-se-ia utilizar uma equação de estado adequada no passo acima e calcular o potencial químico por integração. Ao invés

disso, uma nova função termodinâmica é definida para utilizar a Eq. (4.20) para gases reais. Esta nova função é a fugacidade (com unidade de pressão e representada pela letra f) definida como:

$$d(\mu_i) = R T d (\ln f_i) \quad (4.21))$$

Outra relação é necessária para completar a definição de fugacidade:

$$\lim_{P \rightarrow 0} \left(\frac{f_i}{x_i P} \right) = 1 \quad (4.22)$$

onde x_i é a fração molar e f_i é a fugacidade do componente i na mistura. A razão $(f_i/x_i P)$ é chamada coeficiente de fugacidade, φ_i :

$$\varphi_i = \frac{f_i}{x_i P} \quad (4.23)$$

Para um gás ideal puro, a fugacidade é igual à pressão. Para um componente i em uma mistura de gases ideais, a sua pressão é igual à pressão parcial ($P_i = x_i P = f_i$). O limite na Eq. (4.22) mostra que qualquer sistema se comporta como ideal em baixas pressões ($P \rightarrow 0$).

A fugacidade é, portanto, uma pressão corrigida. As correções são devidas à não idealidades, interpretadas por considerações moleculares (Prausnitz et al., 1999). A fugacidade fornece uma transformação conveniente da equação fundamental do equilíbrio de fases. Como demonstrado por Prausnitz et al. (1999), a condição de equilíbrio em termos de potencial químico da Eq. (4.16) pode ser substituída, sem perda de generalidade, pela igualdade das fugacidades:

$$f_{\alpha,i} = f_{\beta,i} \quad (4.24)$$

ou seja, para cada componente i de uma mistura com duas fases α e β em equilíbrio, a fugacidade em cada fase deve ser a mesma.

4.3.2 Equilíbrio sólido-líquido

Supondo agora que as fases α e β sejam iguais às fases sólida (s) e líquida (o). No equilíbrio, tem-se:

$$f_{o,i} = f_{s,i}^{\text{puro}} \quad (4.25)$$

onde normalmente a fase sólida é admitida como sendo pura. A fugacidade do componente i na fase líquida pode ser calculada através da Eq. (4.23) como:

$$f_{o,i} = \varphi_{o,i} x_{o,i} P \tag{4.26}$$

Substituindo na Eq. (4.25), tem-se:

$$\varphi_{o,i} x_{o,i} P = f_{s,i}^{\text{puro}} \tag{4.27}$$

Dividindo a equação anterior pela fugacidade do componente i puro na fase líquida, obtém-se:

$$\frac{\varphi_{o,i} x_{o,i} P}{f_{o,i}^{\text{puro}}} = \frac{f_{s,i}^{\text{puro}}}{f_{o,i}^{\text{puro}}} \tag{4.28}$$

Como $x_{o,i}^{\text{puro}} = 1$, $f_{o,i}^{\text{puro}} = \varphi_{o,i}^{\text{puro}} P$, e aplicando-se logaritmo, pode-se reescrever:

$$\ln \left(\frac{\varphi_{o,i} x_{o,i}}{\varphi_{o,i}^{\text{puro}}} \right) = \ln \left(\frac{f_{s,i}^{\text{puro}}}{f_{o,i}^{\text{puro}}} \right) \tag{4.29}$$

A razão de fugacidades do componente puro i nas fases $(f_{s,i}^{\text{puro}} / f_{o,i}^{\text{puro}})$ pode ser encontrada a partir de uma análise de ciclo termodinâmico, encontrada em livros texto que abordam o tema do equilíbrio de fases, como em Prausnitz et al. (1999) e em Pan & Radosz (1999). A expressão para esta razão será deduzida a seguir.

Considere o ciclo termodinâmico de mudança de fase sólido-líquido, sob efeito de temperatura e pressão, mostrado na Fig. 4.2.

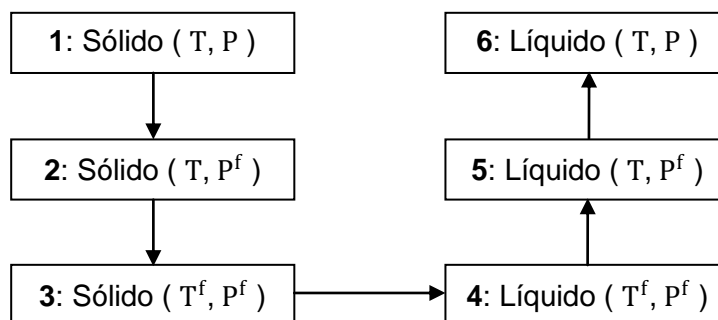


Figura 4.2: Ciclo termodinâmico de mudança de fase sólido-líquido.

Para a mudança de 1 a 6, a energia de Gibbs parcial molar está relacionada às fugacidades do componente i puro nas fases líquida e sólida da seguinte

forma (Pan & Radosz, 1999):

$$\Delta G(1 \rightarrow 6) = RT \ln \left(\frac{f_{o,i}^{\text{puro}}}{f_{s,i}^{\text{puro}}} \right) \quad (4.30)$$

Como $G = H - T\mathcal{S}$, tem-se igualmente que:

$$\Delta G(1 \rightarrow 6) = \Delta H(1 \rightarrow 6) - T\Delta\mathcal{S}(1 \rightarrow 6) \quad (4.31)$$

A mudança de entalpia do processo de 1 a 6 é:

$$\Delta H(1 \rightarrow 6) = \Delta H(1 \rightarrow 2) + \Delta H(2 \rightarrow 3) + \Delta H(3 \rightarrow 4) + \Delta H(4 \rightarrow 5) + \Delta H(5 \rightarrow 6) \quad (4.32)$$

Considerando as seguintes relações de Maxwell:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T = v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P \quad (4.33)$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P = C_p \quad (4.34)$$

a Eq. (4.32) pode ser reescrita em termos de capacidade calorífica, C_p , e de entalpia de fusão, ΔH^f , como (Pan & Radosz, 1999):

$$\Delta H(1 \rightarrow 6) = \int_P^{P^f} \left[v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P \right] dP + \int_T^{T^f} C_{p_s} dT + \Delta H^f + \int_{T^f}^T C_{p_o} dT + P^f P_v - T \partial v \partial T P_{od} P \quad (4.35)$$

A mudança de entropia do processo de 1 a 6 é:

$$\Delta\mathcal{S}(1 \rightarrow 6) = \Delta\mathcal{S}(1 \rightarrow 2) + \Delta\mathcal{S}(2 \rightarrow 3) + \Delta\mathcal{S}(3 \rightarrow 4) + \Delta\mathcal{S}(4 \rightarrow 5) + \Delta\mathcal{S}(5 \rightarrow 6) \quad (4.36)$$

Considerando as seguintes relações de Maxwell:

$$\left(\frac{\partial \mathcal{S}}{\partial P} \right)_T = - \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P \quad (4.37)$$

$$\left(\frac{\partial \mathcal{S}}{\partial T} \right)_P = \frac{C_p}{T} \quad (4.38)$$

a Eq. (4.36) pode ser reescrita como (Pan & Radosz, 1999):

$$\Delta S(1 \rightarrow 6) = \int_P^{P^f} \left[- \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P \right] dP + \int_T^{T^f} \frac{C_{p_s}}{T} dT + \frac{\Delta H^f}{T^f} + \int_{T^f}^T \frac{C_{p_o}}{T} dT + P f P - \partial v \partial T P o d P \quad (4.39)$$

Substituindo as Eqs. (4.35) e (4.39) na Eq. (4.31), tem-se:

$$\Delta G(1 \rightarrow 6) = \Delta v(P - P^f) + \Delta C_p(T - T^f) - T \Delta C_p \ln \frac{T}{T^f} + \Delta H^f \left(1 - \frac{T}{T^f} \right) \quad (4.40)$$

onde $\Delta C_p = C_{p_o} - C_{p_s}$ e $\Delta v = v_o - v_s$.

Substituindo a Eq. (4.40) na Eq. (4.30) para o componente i, tem-se:

$$\ln \left(\frac{f_{o,i}^{puro}}{f_{s,i}^{puro}} \right) = \frac{\Delta H_i^f}{R T_i^f} \left(\frac{T}{T_i^f} - 1 \right) + \frac{\Delta C_{p_i}}{R} \left(1 - \frac{T_i^f}{T} \right) - \frac{\Delta C_{p_i}}{R} \ln \frac{T}{T_i^f} + \frac{\Delta v}{R T} (P - P_i^f) \quad (4.41)$$

Na equação anterior, o primeiro termo do lado direito é dominante (Prausnitz et al., 1999). O último termo, conhecido como correção de Poyinting, considera o efeito da pressão. Para sistemas com altos valores de pressão, ele pode ser importante. No entanto, para sistemas de baixa pressão, este último termo é desprezado. Deste modo, a razão entre as fugacidades do componente puro i nas fases líquida e sólida é:

$$\frac{f_{s,i}^{puro}}{f_{o,i}^{puro}} = \exp \left[\frac{\Delta H_i^f}{R T_i^f} \left(1 - \frac{T_i^f}{T} \right) - \frac{\Delta C_{p_i}}{R} \left(1 - \frac{T_i^f}{T} \right) - \frac{\Delta C_{p_i}}{R} \ln \frac{T_i^f}{T} \right] \quad (4.42)$$

Os dados do componente i necessários para calcular a razão da equação anterior são a entalpia de fusão ΔH_i^f , a temperatura de fusão T_i^f e o calor específico de fusão ΔC_{p_i} . Na ausência de informações, estas grandezas podem ser calculadas através de correlações. Firoozabadi (1999) apresenta e analisa algumas correlações existentes, sendo propostas as seguintes expressões:

- $T_i^f = 374,5 + 0,02617 M_i - \frac{20172}{M_i}$ (n-alcanos)
- $T_i^f = 333,45 - 419 \exp(-0,00855 M_i)$ (naftênicos, iso-alcanos e aromáticos)
- $\Delta H_i^f = 0,1426 M_i T_i^f$ (n-alcanos)
- $\Delta H_i^f = 0,0527 M_i T_i^f$ (naftênicos e iso-alcanos)

- $\Delta H_i^f = 11,2 T_i^f$ (aromáticos)

e ΔC_{p_i} para n-alcanos, naftênicos, iso-alcanos e aromáticos:

- $\Delta C_{p_i} = 0,3033 M_i - 4,635 \cdot 10^{-4} M_i T$ (4.43)

onde, nas correlações apresentadas, T_i^f é dada em K, M_i é o peso molecular do componente i dado em g/mol, ΔH_i^f é dada em cal/mol e ΔC_{p_i} é dado em cal/mol.K.

Calculada a razão $f_{s,i}^{\text{puro}} / f_{o,i}^{\text{puro}}$ com a Eq. (4.42), calcula-se $f_{o,i}^{\text{puro}}$ com a utilização de uma equação de estado adequada, obtendo-se assim $f_{s,i}^{\text{puro}}$.

Avalia-se então a fugacidade do componente i na composição total (z_i), $f_{o,i}(P, T, z_i)$, com o uso da equação de estado apropriada, da mesma forma. Apesar da complexidade apresentada pelos fluidos de reservatórios, equações de estado cúbicas simples, como a equação de Peng-Robinson com duas constantes (Peng & Robinson, 1976), têm mostrado um bom desempenho para descrever o comportamento da fase líquida de misturas de hidrocarbonetos (Firoozbadi, 1999).

Com as fugacidades $f_{o,i}(P, T, z_i)$ e $f_{s,i}^{\text{puro}}$, pode-se usar uma análise de estabilidade para estabelecer quais componentes precipitarão, e quais componentes não precipitarão. A partir desta informação, e com a expressão para o equilíbrio da Eq. (4.25), realiza-se um balanço molar de espécies, encontrando-se as composições de cada componente i da mistura no estado de equilíbrio.

Os cálculos e os passos da solução para encontrar as novas composições, com as expressões para o cálculo das fugacidades através da equação de estado cúbica de Peng-Robinson, a análise de estabilidade e o balanço molar de espécies são apresentados na próxima seção.

4.4 Equilíbrio de Fase Sólido-Líquido Local

Neste modelo, a espessura e a composição do depósito são determinadas, como uma função da posição e do tempo, através da solução acoplada das equações de conservação de massa, de conservação de quantidade de movimento linear, de conservação de energia e de conservação de espécies, e de um modelo termodinâmico de precipitação de parafina multisólido (equilíbrio de fase sólido-líquido local) que será agora apresentado.

A deposição de parafinas está relacionada com o equilíbrio de fases. Em

resposta às variações de pressão e temperatura sofridas pelo óleo, e dadas às características do fluido escoando, o equilíbrio termodinâmico inicial é quebrado, levando ao surgimento de cristais com mudança de fase. Desta forma, o estado de equilíbrio é continuamente quebrado e repostado com a precipitação de cristais.

Como foi discutido no Capítulo 2, o modelo termodinâmico de fases multi-sólidas tem se mostrado mais preciso para prever a deposição de parafina do que o modelo de solução sólida. Neste trabalho, o equilíbrio de fases sólido-líquido local foi realizado usando o modelo de fases multisólidas proposto por Lira-Galeana et al. (1996). A deposição ocorre de acordo com as propriedades de cada componente inserido no sistema e com a condição termodinâmica local. Este processo de deposição gera fases sólidas puras e imiscíveis entre si.

As definições e relações entre as frações molares para os componentes envolvidos na mistura são apresentadas a seguir.

- $n_{o,i}$ = fração molar do componente i na fase líquida
- $n_{s,i}$ = fração molar do componente i na fase sólida
- z_i = fração molar do componente i no sistema, sendo $z_i = n_{o,i} + n_{s,i}$ e $\sum_{i=1}^n z_i = 1$
- β_o = fração molar da fase líquida, sendo $\beta_o = \sum_{i=1}^n n_{o,i}$
- β_s = fração molar da fase sólida, sendo $\beta_s = \sum_{i=1}^n n_{s,i}$
- $x_{o,i}$ = composição molar do componente i na fase líquida, sendo $x_{o,i} = \frac{n_{o,i}}{\beta_o}$
- $x_{s,i}$ = composição molar do componente i na fase sólida, sendo $x_{s,i} = \frac{n_{s,i}}{\beta_s}$

Portanto:

$$\sum_{i=1}^n z_i = 1 = \sum_{i=1}^n n_{o,i} + \sum_{i=1}^n n_{s,i} \quad (4.44)$$

$$\beta_o + \beta_s = 1 \quad (4.45)$$

$$\sum_{i=1}^n x_{o,i} = 1 \quad (4.46)$$

$$\sum_{i=1}^n x_{s,i} = 1 \quad (4.47)$$

O modelo realiza um procedimento de dois passos para calcular a mudança de fase, que são a análise de estabilidade e o cálculo da composição de equilíbrio.

4.4.1 Análise de estabilidade

Este primeiro passo consiste de uma análise que determina a natureza dos componentes que precipitam para uma dada condição de temperatura, pressão e composição. Este critério de estabilidade é derivado em Michelsen (1982). Assim, um componente i pode existir como um sólido puro se:

$$f_{o,i}(P, T, z_i) - f_{s,i}^{\text{puro}}(P, T) \geq 0 \quad (4.48)$$

onde $f_{o,i}(P, T, z_i)$ é a fugacidade do componente i na pressão P , temperatura T e na composição total z_i , e $f_{s,i}^{\text{puro}}(P, T)$ é a fugacidade do componente i no estado sólido puro, na pressão P e temperatura T .

Os componentes da mistura na fase líquida que satisfazem a expressão da equação anterior irão precipitar, enquanto aqueles que não satisfazem irão permanecer no estado líquido.

4.4.2 Composição de equilíbrio

Suponha que a análise de estabilidade anterior resultou em n_s componentes precipitados, dos n componentes da mistura. Os componentes mais pesados ($n - n_s + 1, \dots, n$) são, portanto, os componentes precipitados para uma dada condição de temperatura, pressão e composição analisada em uma dada iteração de um determinado passo de tempo.

A partir desta informação, e com o critério de equilíbrio apresentado na Eq. (4.25), realiza-se um balanço molar de espécies para os componentes precipitados e para os componentes não precipitados, encontrando-se as composições de cada componente i nas fases líquida e sólida no estado de equilíbrio.

As equações de equilíbrio e de balanço molar de espécies para os componentes precipitados são, respectivamente:

$$f_{o,i}(P, T, x_{o,i}) = f_{s,i}^{\text{puro}}(P, T) \quad , \quad i = (n - n_s + 1), \dots, n \quad (4.49)$$

$$z_i - x_{o,i} \left[1 - \sum_{k=n-n_s+1}^n \frac{N_{s,k}}{F} \right] - \frac{N_{s,i}}{F} = 0 \quad , \quad i = (n - n_s + 1), \dots, n \quad (4.50)$$

e as equações de balanço molar de espécies para os componentes não-precipitados são:

$$z_i - x_{o,i} \left[1 - \sum_{k=n-n_s+1}^n \frac{N_{s,k}}{F} \right] = 0, \quad i = 1, \dots, (n - n_s) \quad (4.51)$$

onde $f_{o,i}(P, T, x_{o,i})$ é a fugacidade do componente i na fase líquida com composição $x_{o,i}$, $N_{s,i}$ é o número de mols do componente i na fase sólida e F é o número de mols total de componentes na fase sólida.

Como foi dito, as fugacidades da mistura na fase líquida $f_{o,i}(P, T, z_i)$ e $f_{o,i}(P, T, x_{o,i})$ são calculadas através da equação de estado cúbica de Peng-Robinson como (Firoozabadi, 1999):

$$\ln \frac{f_{o,i}}{y_i P} = \frac{b_i}{b_m} (Z-1) - \ln(Z-B) - \frac{A}{2\sqrt{Z}B} \left[2 \sum_{j=1}^n y_j a_{ij} - \frac{b_i}{b_m} \right] \ln \frac{Z+2,414B}{Z-0,414B} \quad (4.52)$$

respectivamente com y_i igual a composição z_i e $x_{o,i}$. O fator de compressibilidade de Z e os parâmetros A , B , b_i e b_m são dados pelas Eqs. (4.4), (4.5), (4.6), (4.11) e (4.13), respectivamente. O parâmetro a_{ij} é calculado através da seguinte expressão (Firoozabadi, 1999):

$$a_{ij} = a_i^{1/2} a_j^{1/2} (1 - k_{i,j}) \quad (4.53)$$

onde a_i e a_j são calculados com a Eq. (4.7) e $k_{i,j}$ é o parâmetro de interação binária dado pela Eq. (4.14).

Para encontrar $f_{s,i}^{\text{puro}}(P, T)$, basta calcular a razão na Eq. (4.42) e a fugacidade do componente i puro na mistura na fase líquida através da Eq. (4.52) para componente puro, isto é, para $y_i = 1$ (Firoozabadi, 1999):

$$\ln \frac{f_{o,i}}{P} = (Z - 1) - \ln(Z - B) - \frac{A}{2\sqrt{Z}B} \ln \frac{Z+2,414B}{Z-0,414B} \quad (4.54)$$

onde agora o fator de compressibilidade Z e os parâmetros A e B devem ser calculados para os componentes puros ($x_{o,i} = 1$). Na seção 4.3.2, foram descritas correlações disponíveis para o cálculo das constantes envolvidas na expressão da Eq. (4.42).

O método iterativo apresentado por Banki et al. (2008) e utilizado neste trabalho para calcular numericamente a nova composição de equilíbrio se encontra descrito no Capítulo 5.

4.5 Equações de Conservação

Como acabamos de ver, para o cálculo do modelo termodinâmico de deposição de parafina, são necessários os campos de velocidade, pressão, temperatura e composição. Estes campos são encontrados a partir da solução das equações de conservação, que serão apresentadas a seguir.

4.5.1 Equação de conservação de massa

A equação de conservação de massa é escrita como:

$$\frac{\partial}{\partial t} (\sum_{j=0,s} S_j \rho_j) + \nabla \cdot (\sum_{j=0,s} S_j \rho_j \mathbf{u}_j) = 0 \quad (4.55)$$

onde ρ_j e S_j são a massa específica e a fração volumétrica da fase j , respectivamente. Como a fase sólida é estacionária, tem-se:

$$\frac{\partial}{\partial t} (S_o \rho_o + S_s \rho_s) + \nabla \cdot (S_o \rho_o \mathbf{u}) = 0 \quad (4.56)$$

S_o é definida como a porosidade do gel, ou seja, a fração de vazio preenchida com líquido. Note que:

$$\sum_{j=0,s} S_j = 1 \quad (4.57)$$

A massa específica da mistura líquida ρ_o é relacionada como o volume molar específico v através do peso molecular da mistura líquida M_o . Logo, como foi dito anteriormente, a massa específica da mistura líquida ρ_o foi calculada a partir da equação de estado cúbica de Peng-Robinson, ou seja:

$$\rho_o = \frac{M_o}{v} = \frac{P M_o}{Z R T} \quad (4.58)$$

onde Z é o fator de compressibilidade para a mistura na fase líquida obtido com a Eq. (4.4).

4.5.2 Equações de conservação de quantidade de movimento linear

Considerando as hipóteses já citadas na seção 4.1, a equação de conser-

vação de quantidade de movimento linear pode ser escrita na forma vetorial como:

$$\frac{\partial}{\partial t}(S_o \rho_o \mathbf{u}) + \nabla \cdot (S_o \rho_o \mathbf{u} \mathbf{u}) = -S_o \nabla p + \nabla \cdot (S_o \boldsymbol{\tau}) + S_{\text{poro}} \quad (4.59)$$

onde $\boldsymbol{\tau}$ é o tensor das tensões viscosas. Para fluidos Newtonianos com viscosidade μ

$$\boldsymbol{\tau} = \mu \left\{ [\nabla \mathbf{u} + (\nabla \mathbf{u})^T] - \frac{2}{3} \nabla \cdot \mathbf{u} \mathbf{I} \right\} \quad (4.60)$$

onde \mathbf{I} é o tensor identidade.

Como mencionado anteriormente, o depósito é constituído de um meio poroso que endurece com o tempo, como consequência do aumento da fração de parafina sólida depositada. Devido à cristalização, forma-se uma interface depósito-líquido móvel. O desafio deste tipo de problema é descrever a desaceleração do fluido no meio com uma malha fixa. Neste trabalho, a abordagem entalpia-porosidade é utilizada, tratando o gel como um meio pseudo-poroso para descrever a desaceleração da mistura no depósito. Conforme Voller & Prakash (1987), isto é realizado através do termo fonte S_{poro} adicionado no lado direito da equação de conservação de quantidade de movimento linear. Este termo pode ser escrito como:

$$S_{\text{poro}} = -\Lambda \mathbf{u} \quad (4.61)$$

Na expressão acima, Λ é um parâmetro variável função da porosidade do meio, de tal modo que na região puramente líquida, onde a porosidade S_o é igual a um, Λ possui o valor zero.

Portanto, o parâmetro Λ deve ser apropriadamente definido. Como em Voller & Prakash (1987), assume-se que o escoamento no gel possa ser descrito pela Lei de Darcy, onde o gradiente de pressão é escrito como:

$$\nabla p = -\frac{\mu}{K} \mathbf{u} \quad (4.62)$$

onde μ é a viscosidade absoluta (ou dinâmica) do fluido e K é a permeabilidade efetiva do meio, a qual é uma função da porosidade. Como:

$$S_{\text{poro}} = -\Lambda \mathbf{u} = -\nabla p = \frac{\mu}{K} \mathbf{u} \quad (4.63)$$

conclui-se que:

$$\Lambda = -\frac{\mu}{K} \quad (4.64)$$

Para relacionar a permeabilidade efetiva do meio K com a porosidade S_o , pode-se utilizar a expressão de Carman-Koseny (Carman, 1937):

$$K = \frac{1}{C} \frac{S_o^3}{(1-S_o)^2} \quad (4.65)$$

Finalmente, substituindo a expressão para K na Eq.(4.64), o parâmetro Λ é escrito como:

$$\Lambda = -C \mu \frac{(1-S_o)^2}{S_o^3} \quad (4.66)$$

Nesta expressão para Λ , C é uma constante cujo valor depende da morfologia do meio poroso em estudo. Hoteit et al. (2008) utilizaram o valor $C = 10^6 \text{ m}^{-2}$, afirmando que este valor descreve adequadamente a morfologia do depósito de parafina. No presente trabalho, a influência deste parâmetro no escoamento e taxa de deposição foi investigada e será apresentada no Capítulo 6, de resultados.

Note que, conforme se inicia a formação de sólido próximo à parede fria, o valor da porosidade S_o cai gradualmente de 1 a 0, enquanto a fração de sólido aumenta de 0 a 1. Na região depositada, portanto, o valor de Λ é grande o suficiente para que o termo fonte passe a dominar os termos transiente, convectivo e difusivo, de tal modo que a equação dinâmica se aproxima da Lei de Darcy, representando o depósito como um meio poroso de forma tradicional.

A viscosidade absoluta do fluido, μ , foi calculada através da correlação de Lohrenz, Bray e Clark (Lohrenz et al., 1964) para fluidos multicomponentes de reservatórios. Nesta correlação, a viscosidade é encontrada por meio da massa específica reduzida como uma função da pressão, temperatura e composição. O peso molecular e a densidade da mistura na fase líquida também devem ser dados. Ressalta-se que foi utilizado o método de Lohrenz, Bray e Clark modificado por Al-Syabi et al. (2001), que o aperfeiçoou, especialmente para misturas que apresentam valores altos de massa específica reduzida. A correlação de Lohrenz, Bray e Clark original falha quando a massa específica reduzida apresenta valores maiores que 2,5 (Al-Syabi et al., 2001). O Apêndice B.2 apresenta

a descrição deste método, utilizado neste modelo para o cálculo da viscosidade.

4.5.3 Equação de conservação de energia

A equação de conservação de energia pode ser escrita em função da entalpia mássica da fase j , H_j , $j = o$ e s , como

$$\frac{\partial}{\partial t} (\sum_{j=o,s} S_j \rho_j H_j) + \nabla \cdot (\sum_{j=o,s} S_j \rho_j H_j \mathbf{u}) = -\nabla \cdot \mathbf{q} + \frac{Dp}{Dt} + \boldsymbol{\tau} : \nabla \mathbf{u} \quad (4.67)$$

onde o termo \mathbf{q} é o fluxo difusivo de calor.

Para a mistura multicomponente, o fluxo difusivo de calor \mathbf{q} pode ser definido como:

$$\mathbf{q} = -K_{ef} \nabla T + \sum_{i=1}^n \mathbf{J}_i H_i \quad (4.68)$$

onde $-K_{ef} \nabla T$ é o fluxo de energia devido à condução, sendo K_{ef} é a condutividade térmica efetiva do meio (sólido/líquido). H_i é entalpia parcial mássica do componente i e \mathbf{J}_i é o fluxo difusivo de espécies.

Desprezando-se a contribuição energética da pressão devida à expansão ou compressão, Dp/Dt ; a contribuição energética da dissipação viscosa, $\boldsymbol{\tau} : \nabla \mathbf{u}$; e a transferência de energia devida à difusão de espécies, $\sum_{i=1}^n \mathbf{J}_i H_i$; e somando-se estas simplificações às hipóteses já mencionadas, pode-se escrever a equação da energia em termos das entalpias mássicas das fases líquida e sólida como:

$$\frac{\partial}{\partial t} (S_o \rho_o H_o + S_s \rho_s H_s) + \nabla \cdot (S_o \rho_o H_o \mathbf{u}) = \nabla \cdot (K_{ef} \nabla T) \quad (4.69)$$

onde S_o e S_s são a fração volumétrica (saturação) das fases líquida e sólida, ρ_o e ρ_s são a massa específica das fases líquida e sólida, respectivamente e K_{ef} é a condutividade térmica efetiva.

Uma vez que desejamos determinar o campo de temperatura, é conveniente reescrever a equação da energia em termos de temperatura. Considerando a igualdade entre a temperatura do líquido e sólido, e considerando que a entalpia independe da pressão, conforme hipótese já mencionada, temos

$$d H_j = C_{p_j} d T ; C_{p_j} = \left(\frac{\partial H_j}{\partial T} \right)_p \quad (4.70)$$

Cada termo da Eq. (4.69) pode ser reescrito em função da temperatura. Começando pelo termo transiente associado ao óleo, empregando a regra da cadeia, tem-se

$$\frac{\partial}{\partial t}(S_o \rho_o H_o) = S_o \rho_o \frac{\partial}{\partial t}(H_o) + H_o \frac{\partial}{\partial t}(S_o \rho_o) \quad (4.71)$$

e utilizando a Eq. (4.70)

$$\frac{\partial}{\partial t}(S_o \rho_o H_o) = S_o \rho_o C_{p_o} \frac{\partial T}{\partial t} + H_o \frac{\partial}{\partial t}(S_o \rho_o) \quad (4.72)$$

Analogamente para o termo transiente referente à fase sólida:

$$\frac{\partial}{\partial t}(S_s \rho_s H_s) = S_s \rho_s C_{p_s} \frac{\partial T}{\partial t} + H_s \frac{\partial}{\partial t}(S_s \rho_s) \quad (4.73)$$

Para os termos convectivos, temos

$$\nabla \cdot (S_o \rho_o H_o \mathbf{u}) = S_o \rho_o \mathbf{u} \cdot \nabla H_o + H_o \nabla \cdot (S_o \rho_o \mathbf{u}) \quad (4.74)$$

Substituindo as Eqs. (4.72) a (4.74) na Eq. (4.69), tem-se

$$\begin{aligned} (S_o \rho_o C_{p_o} + S_s \rho_s C_{p_s}) \frac{\partial T}{\partial t} + H_o \left[\frac{\partial}{\partial t}(S_o \rho_o) + \nabla \cdot (S_o \rho_o \mathbf{u}) \right] + \\ H_s \frac{\partial}{\partial t}(S_s \rho_s) + S_o \rho_o C_{p_o} \mathbf{u} \cdot \nabla T = \nabla \cdot (K_{ef} \nabla T) \end{aligned} \quad (4.75)$$

A equação da energia em função da temperatura pode ser escrita na forma conservativa, se combinarmos a Eq. (4.75) com a equação de continuidade, Eq. (4.56), como

$$\begin{aligned} \frac{\partial (S_o \rho_o T)}{\partial t} + \nabla \cdot (S_o \rho_o \mathbf{u} T) = \nabla \cdot \left(\frac{K_{ef}}{C_{p_o}} \nabla T \right) + \\ \frac{K_{ef}}{C_{p_o}} \nabla T \cdot \frac{1}{C_{p_o}} \nabla C_{p_o} - \frac{C_{p_s}}{C_{p_o}} \left[\frac{\partial S_s \rho_s T}{\partial t} \right] + \\ \frac{1}{C_{p_o}} \frac{\partial}{\partial t} (S_s \rho_s) [(H_o - C_{p_o} T) - (H_s - C_{p_s} T)] \end{aligned} \quad (4.76)$$

Como o depósito é formado por sólidos além do óleo, a sua condutividade térmica é maior que a do líquido retido. Inicialmente, assumiu-se que a condutividade térmica do depósito era igual a condutividade térmica do óleo (Niesen, 1993; Svendsen, 1993). Apte (1999) mostrou que a hipótese de Niesen (1993) e Svendsen (1993) é válida para depósitos recém-formados, porém a condutivida-

de térmica de depósitos envelhecidos pode ser mais de duas vezes maior que a condutividade térmica do óleo. Similarmente, Matzain (1999) encontrou condutividades térmicas de uma a duas vezes maiores que a condutividade térmica do óleo.

Neste trabalho, a condutividade térmica efetiva foi calculada a partir da correlação de Maxwell em função da saturação de sólido, S_s , e das condutividades térmicas das fases óleo e sólido, K_o e K_s , conforme Carslaw & Jaeger (1959) como:

$$K_{ef} = \frac{[2K_o + K_s - 2S_s(K_o - K_s)]}{[2K_o + K_s + S_s(K_o - K_s)]} K_o \quad (4.77)$$

A correlação de Maxwell foi utilizada para determinar a condutividade térmica efetiva do depósito de parafina em Singh et al. (2001) e em Firoozabadi (2008). Esta correlação deriva do tratado sobre eletricidade e magnetismo de Maxwell (Maxwell, 1891), tendo sido discutida e aprimorada posteriormente por muitos autores, como Carslaw & Jaeger (1959).

A seguir, explicam-se de maneira breve os conceitos para derivar a condutividade efetiva da Eq. (4.77). Suponha que um material seja formado por n pequenas esferas de condutividade térmica K_s e raio a_1 , dispersas em um meio onde a condutividade térmica é K_o . Assume-se que as esferas não tenham influência umas sobre as outras. Na derivação, supõe-se então que as pequenas esferas estejam todas contidas em uma esfera maior de raio a_2 do meio de condutividade K_o , sendo S_s a razão volumétrica das n pequenas esferas pela esfera maior. Equacionando-se expressões a partir do potencial elétrico do conjunto, chega-se a expressão da Eq. (4.77) para a condutividade térmica efetiva em função das condutividades térmicas K_s e K_o e da fração volumétrica S_s .

Singh et al. (2011) investigaram diferentes valores de condutividade térmica e observaram pequena influência na espessura dos depósitos de parafina formados em comparação com a espessura obtida quando a correlação de Maxwell era utilizada para a condutividade térmica efetiva.

As condutividades térmicas das fases óleo e sólido, K_o e K_s , por sua vez, foram calculadas neste trabalho como:

$$K_o = \sum_{i=1}^n x_{o,i} * K_i \quad (4.78)$$

$$K_s = \sum_{i=1}^n x_{s,i} * K_i \quad (4.79)$$

onde K_i é a condutividade térmica do componente i , a qual foi determinada pela correlação apresentada em Bahadori & Mokhatab (2008).

A variação da entalpia molar da fase óleo pode ser avaliada a partir de PR-EOS (Firoozabadi, 1999) como:

$$\Delta \bar{H}_o = \bar{H}_o - \bar{H}^* = RT(Z - 1) + \left(\frac{T}{2\sqrt{2}b_m} \frac{da_m(T)}{dT} - \frac{a_m(T)}{2\sqrt{2}b_m} \right) \ln \left(\frac{Z+2,414B}{Z-0,414B} \right) \quad (4.80)$$

Ou seja, a entalpia molar da fase óleo foi calculada como:

$$\begin{aligned} \bar{H}_o(P, T, \mathbf{x}_o) = & \\ & \bar{H}^*(0, T, \mathbf{x}_o) + RT(Z - 1) + \\ & \left(\frac{T}{2\sqrt{2}b_m} \frac{da_m(T)}{dT} - \frac{a_m(T)}{2\sqrt{2}b_m} \right) \ln \left(\frac{Z+2,414B}{Z-0,414B} \right) \end{aligned} \quad (4.81)$$

onde $\bar{H}^*(0, T, \mathbf{x}_o)$ é a entalpia molar de gás ideal (para $P = 0$) da mistura na fase líquida, Z é o fator de compressibilidade para a mistura na fase líquida obtido com a Eq. (4.4), B é o coeficiente dado pela Eq. (4.6) e R é a constante universal dos gases. Em um estado hipotético de pressão zero, todos os gases comportam-se idealmente. Adicionalmente, se as moléculas da mistura são similares, os efeitos da solução são minimizados, de tal modo que as propriedades termodinâmicas da mistura são apropriadamente representadas pelas propriedades médias ponderadas dos seus componentes (Stevens & Thodos, 1963). No caso da entalpia, segue que:

$$\bar{H}^*(0, T, \mathbf{x}_o) = \sum_{i=1}^n x_{o,i} * \bar{H}_i^*(T) \quad (4.82)$$

onde $\bar{H}_i^*(T)$ é a entalpia molar de gás ideal do componente i . Quando nenhum dado estiver disponível, a entalpia de gás ideal do componente i pode ser calculada por uma correlação empírica, como por exemplo, a correlação fornecida por Passut & Danner (1972), a qual depende da temperatura, de acordo com

$$\bar{H}_i^*(T) = a_i + b_i T + c_i T^2 + d_i T^3 + e_i T^4 + f_i T^5 \quad (4.83)$$

Passut & Danner (1972) ajustaram os coeficientes da correlação, para cada componente, para mais de 90 substâncias. Alternativamente, usando o procedimento de Pedersen et al. (2006), $\bar{H}_i^*(T)$ pode ser obtido a partir de correlações empíricas para o calor específico ideal do componente i em base molar, \overline{Cp}_i^* , em função da temperatura, através da seguinte integral:

$$\bar{H}_i^*(T) = \int_{T_{ref}}^T \bar{Cp}_i^*(T) dT \quad (4.84)$$

onde

$$\bar{Cp}_i^*(T) = c_{1,i} + c_{2,i}T + c_{3,i}T^2 + c_{4,i}T^3 \quad (4.85)$$

A entalpia molar da fase sólida pode ser obtida a partir de:

$$\bar{H}_s(P, T, \mathbf{x}_s) = \sum_{i=1}^n x_{s,i} * \bar{H}_{s,i}(P, T) \quad (4.86)$$

Negligenciando o efeito da pressão na entalpia molar da fase sólida e considerando o calor específico dos componentes na fase sólida $\bar{Cp}_{s,i}$ constante, isto é, independente da temperatura, podemos escrever:

$$\bar{H}_{s,i}(P, T) = \bar{H}_{s,i}(P_i^f, T) = \bar{H}_{s,i}(P_i^f, T_i^f) + \bar{Cp}_{s,i}(T - T_i^f) \quad (4.87)$$

onde P_i^f e T_i^f são a pressão e a temperatura de fusão do componente i , respectivamente. $\bar{H}_{s,i}(P_i^f, T_i^f)$ pode ser substituído na equação acima a partir da definição do calor latente molar do componente i :

$$\lambda_i = \bar{H}_{o,i}(P_i^f, T_i^f) - \bar{H}_{s,i}(P_i^f, T_i^f) \quad (4.88)$$

Portanto:

$$\bar{H}_{s,i}(P, T) = \bar{H}_{o,i}(P_i^f, T_i^f) - \lambda_i + \bar{Cp}_{s,i}(T - T_i^f) \quad (4.89)$$

onde $\bar{Cp}_{s,i}$ e λ_i foram considerados constantes e obtidos em (Himran & Suwono, 1994). $\bar{H}_{o,i}(P_i^f, T_i^f)$ pode ser chamada de entalpia molar do componente i no ponto de fusão. Este termo pode ser estimado a partir da Eq. (4.81) para o componente puro, com $x_{o,i} = 1, P = P_i^f$ e $T = T_i^f$, ou seja:

$$\begin{aligned} \bar{H}_{o,i}(P_i^f, T_i^f) = & \\ & \bar{H}_i^*(T_i^f) + RT_i^f(Z_i - 1) + \\ & \left(\frac{T_i^f}{2\sqrt{2}b_i} \frac{da_i(T)}{dT} - \frac{a_i(T_i^f)}{2\sqrt{2}b_i} \right) \ln \left(\frac{Z_i + 2,414B_i}{Z_i - 0,414B_i} \right) \end{aligned} \quad (4.90)$$

A partir das entalpias molares nas fases líquida e sólida calculadas com as Eqs. (4.81) e (4.86), podem-se calcular as entalpias mássicas nas fases líquida e

sólida, necessárias na equação da energia, Eq. (4.76) com

$$H_j = \frac{\bar{H}_j}{M_j} \quad (4.91)$$

Os calores específicos nas fases sólida e líquida necessários na equação da energia, Eq. (4.76), foram obtidos numericamente pela média ponderada dos seus componentes e pela variação da entalpia com a temperatura, respectivamente, ou seja:

$$C_{p_s} = \sum_{i=1}^n x_{s,i} C_{p_{s,i}} \quad (4.92)$$

$$C_{p_o} = \frac{\Delta H_o}{\Delta T} \quad (4.93)$$

4.5.4 Equações de conservação de espécies

Partindo do princípio de que o depósito de parafina é um gel (Holder & Winkler, 1965b; Singh et al., 2001a), pode-se escrever as equações de balanço para as espécies i considerando o escoamento em duas fases como:

$$\frac{\partial}{\partial t} \sum_{j=o,s} (S_j c_{j,i}) + \nabla \cdot \sum_{j=o,s} (S_j c_{j,i} \mathbf{u}_{j,i}) = 0, \quad i = 1, \dots, n \quad (4.94)$$

onde S_j é a fração volumétrica (ou saturação) da fase j , sendo j igual a o e s para fase líquida e sólida, respectivamente. $c_{j,i}$ é a concentração molar da espécie i na fase j e pode ser escrita como:

$$c_{j,i} = x_{j,i} c_j \quad (4.95)$$

onde $x_{j,i}$ é a composição molar da espécie i na fase j e c_j é a concentração molar da fase j , a qual é definida como

$$c_j = \frac{\rho_j}{M_j} \quad (4.96)$$

$\mathbf{u}_{j,i}$ é a velocidade da espécie i na fase j , e se relaciona com a velocidade da fase j , \mathbf{u}_j , através do fluxo difusivo molar da espécie i na fase j , $\mathbf{J}_{j,i}$:

$$S_j c_{j,i} \mathbf{u}_{j,i} = S_j c_{j,i} \mathbf{u}_j + S_j \mathbf{J}_{j,i} \quad (4.97)$$

A expressão para o fluxo difusivo molar será apresentada mais adiante. Nesta

formulação, ambas as difusões molecular e de Soret foram incluídas para prever o fluxo de espécies em direção à parede do duto por difusão, o que permitiu analisar a influência dos gradientes de concentração e térmico no processo de deposição de parafina.

Substituindo as Eqs. (4.95) e (4.97) na Eq. (4.94):

$$\frac{\partial}{\partial t} \sum_{j=0,s} (S_j c_j x_{j,i}) + \nabla \cdot \sum_{j=0,s} (S_j c_j x_{j,i} \mathbf{u}_j + S_j \mathbf{J}_{j,i}) = 0, \quad i = 1, \dots, n \quad (4.98)$$

Note que, em cada fase:

$$\sum_{i=1}^n \mathbf{J}_{j,i} = 0, \quad j = o, s \quad (4.99)$$

$$\sum_{i=1}^n x_{j,i} = 1, \quad j = o, s \quad (4.100)$$

Deste modo, o somatório em i da Eq. (4.98) resulta em:

$$\frac{\partial}{\partial t} \sum_{j=0,s} (S_j c_j) + \nabla \cdot \sum_{j=0,s} (S_j c_j \mathbf{u}_j) = 0 \quad (4.101)$$

A concentração molar total, c , é dada por:

$$c = \sum_{j=0,s} S_j c_j \quad (4.102)$$

Assim, a equação de conservação da concentração molar total é:

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \nabla \cdot (S_o c_o \mathbf{u}) = 0 \quad (4.103)$$

Para cada espécie i , a composição total, z_i , se relaciona com a sua composição molar na fase j através de:

$$cz_i = \sum_{j=0,s} S_j c_j x_{j,i} \quad (4.104)$$

Utilizando-se a definição da equação anterior, pode-se reescrever a Eq. (4.98) para obter:

$$\frac{\partial}{\partial t} (cz_i) + \nabla \cdot \sum_{j=0,s} (S_j c_j x_{j,i} \mathbf{u}_j + S_j \mathbf{J}_{j,i}) = 0, \quad i = 1, \dots, n \quad (4.105)$$

Negligenciando-se a velocidade e a difusão na fase sólida, a equação anterior se torna:

$$\frac{\partial}{\partial t} (cz_i) + \nabla \cdot (S_o c_o x_{o,i} \mathbf{u} + S_o \mathbf{J}_{o,i}) = 0, \quad i = 1, \dots, n \quad (4.106)$$

Como:

$$cz_i = S_o c_o x_{o,i} + S_s c_s x_{s,i} \quad (4.107)$$

então:

$$S_o c_o x_{o,i} = cz_i - S_s c_s x_{s,i} \quad (4.108)$$

Substituindo $S_o c_o x_{o,i}$ pela expressão anterior na Eq. (4.106), obtém-se finalmente a equação de concentração das espécies:

$$\frac{\partial}{\partial t} (cz_i) + \nabla \cdot (cz_i \mathbf{u}) = -\nabla \cdot (S_o \mathbf{J}_{o,i}) + \nabla \cdot (S_s c_s x_{s,i} \mathbf{u}), \quad i = 1, \dots, n - 1 \quad (4.109)$$

4.5.4.1

Fluxo difusivo molar

Na Eq. (4.109), o fluxo difusivo molar da espécie i na fase líquida é um vetor expresso da seguinte forma:

$$\mathbf{J}_{o,i} = -c_o [D_M \nabla x_{o,i} + x_{o,i} (1 - x_{o,i}) D_T \nabla T] \quad (4.110)$$

O primeiro termo do lado direito da equação representa a difusão molecular, estimada pela lei de Fick. O segundo termo da equação representa a difusão por gradiente térmico, sendo conhecido como efeito Soret. A força motriz para a difusão molecular é o gradiente de concentração, $\nabla x_{o,i}$, enquanto que a força motriz para a difusão de Soret é o gradiente de temperatura, ∇T . Na Eq. (4.110), D_M e D_T são os coeficientes de difusão molecular e térmica, respectivamente.

A Eq. (4.110) mostra que a difusão é proporcional à concentração molar da fase líquida. A difusão de Soret é também proporcional ao produto $x_{o,i}(1 - x_{o,i})$. O sinal negativo na lei de Fick indica que o fluxo ocorre de uma região de maior concentração para uma região de menor concentração da espécie i .

As correlações disponíveis na literatura para o cálculo dos coeficientes de difusão são geralmente apropriadas somente para misturas binárias. Assim, muitos modelos simplificam para o cálculo do coeficiente de difusão, tratando os componentes do óleo solvente e os componentes pesados como uma mistura binária e adotando um único valor médio para todas as espécies.

Neste trabalho, os coeficientes de difusão molecular e térmico foram calculados para cada par de espécies (através de correlações sugeridas na literatura, as quais são apresentadas adiante), utilizando-se, para cada componente principal resolvido, uma média dos valores dos coeficientes de difusão calculados entre os pares deste componente principal com as demais espécies. Ressalta-se que no modelo de Banki et al. (2008) os coeficientes de difusão molecular e térmico foram calculados através do método para meios multicomponentes descrito em Ghorayeb & Firoozabadi (2000).

Os coeficientes de difusão molecular entre cada par de componentes foram determinados utilizando-se a correlação proposta por Hayduk & Minhas (1982), a qual apresenta um erro médio com relação a dados experimentais de 3,4% na determinação de coeficientes de difusão molecular para soluções contendo parafinas normais. A correlação de Hayduk & Minhas (1982) estabelece que:

$$D_M = 13,3 \times 10^{-8} T^{1,47} \mu_B^\gamma V_A^{-0,71} \quad (\text{em cm}^2\text{s}^{-1}) \quad (4.111)$$

onde T é a temperatura em K, μ é a viscosidade absoluta do solvente B em mPa.s, V_A é o volume molar do soluto A em cm^3/mol e γ é uma função de V_A , sendo:

$$V_A = \frac{M_A \text{ (g/mol)}}{\rho_A \text{ (g/cm}^3\text{)}} \quad (4.112)$$

$$\gamma = \frac{10,2}{V_A} - 0,79 \quad (4.113)$$

Os coeficientes de difusão térmica foram determinados utilizando-se a correlação proposta por Blanco et al. (2008) em seu estudo sobre coeficientes de difusão térmica de misturas equimolares de n-alcenos usando a técnica de colunas termogravimétricas, estimulados pelo crescente interesse da indústria do petróleo por coeficientes que descrevam o efeito Soret. Eles desenvolveram a seguinte correlação empírica com um erro máximo de 5% com relação a dados experimentais:

$$D_T = \beta (M_i - M_j) \frac{\alpha}{\mu c_i c_j} \quad (\text{em m}^2\text{s}^{-1}\text{K}^{-1}) \quad (4.114)$$

onde $\beta = 1,155 \times 10^{-14} \text{ m/s}^2$ representa a inclinação da reta formada pelos dados experimentais, M_i é o peso molecular do componente i em g/mol, M_j é o

peso molecular do componente j em g/mol, α é o coeficiente de expansão térmica em K^{-1} , μ é a viscosidade dinâmica da mistura em Pa.s e $c_i c_j$ é o produto das frações em massa para a mistura equimolar, dado por:

$$c_i c_j = \frac{M_i M_j}{(M_i + M_j)^2} \tag{4.115}$$

De fato, D_T é positivo quando o componente de referência da mistura migra em direção às regiões mais frias. Em muitos casos, os componentes com maior peso molecular sempre migram em direção às regiões mais frias. Consequentemente, a Eq. (4.114) desenvolvida mostra que D_T é maior que zero para $M_i > M_j$ e negativo para $M_i < M_j$, onde i fica estabelecido como o componente de referência do par (Blanco et al., 2008).

4.6 Condições Iniciais e de Contorno

A seção de teste pode ser representada esquematicamente pela Fig. 4.3. Devido a simetria da seção, é suficiente resolver somente a metade inferior do domínio, conforme ilustrado. O fluido multicomponente é injetado na entrada à uma vazão Q e temperatura prescritos. As paredes de entrada e de saída de acrílico são consideradas isoladas.

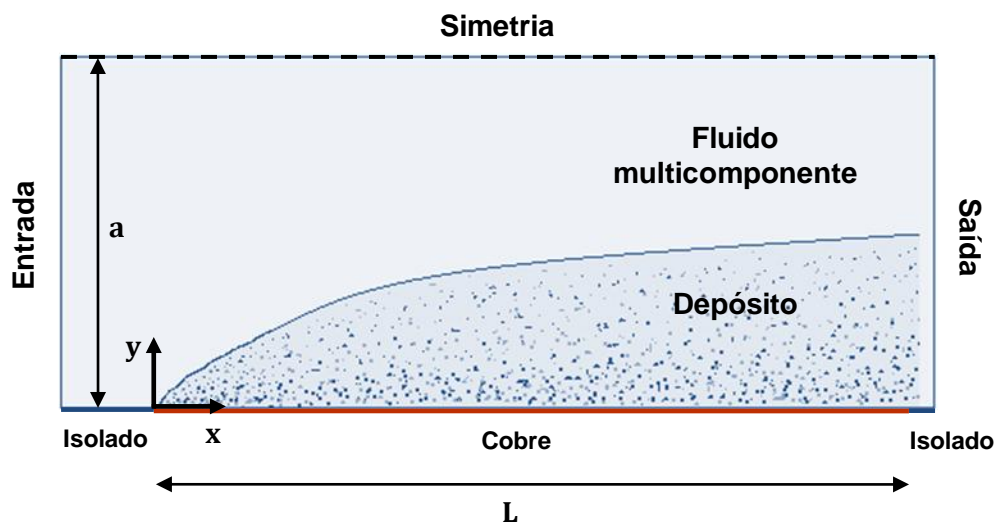


Figura 4.3: Esquema da seção de teste.

Na entrada do domínio, todas as variáveis são uniformes. A temperatura é igual a T_{in} . A composição total dos componentes na entrada é uniforme e igual à composição de alimentação. Considerou-se condição de velocidade prescrita

com perfil uniforme na entrada, visto que a região de entrada garante o desenvolvimento hidrodinâmico do escoamento.

$$T(x = 0, y, t) = T_{in} \quad (4.116)$$

$$z_i(x = 0, y, t) = (z_i)_{in} \quad (4.117)$$

$$U(x = 0, y, t) = U_m \quad (4.118)$$

$$V(x = 0, y, t) = 0 \quad (4.119)$$

onde U_m é a velocidade média calculada através da razão entre a vazão experimental Q fornecida pela curva da bomba (Apêndice A.1) e a área real da seção transversal da seção experimental A_t ,

$$U_m = \frac{Q}{A_t} \quad (4.120)$$

de tal modo que o número de Reynolds seja igual ao número de Reynolds experimental.

$$\mathbf{Re} = \frac{\rho U_m D_h}{\mu} \quad (4.121)$$

sendo o diâmetro hidráulico igual a

$$D_h = \frac{4 A_t}{P_m} \quad (4.122)$$

A condição hidrodinâmica de não-deslizamento é aplicada às paredes sólidas de acrílico e de cobre, as quais são impermeáveis.

$$U(x, y = 0, t) = 0 \quad ; \quad V(x, y = 0, t) = 0 \quad ; \quad z_i(x, y = 0, t) = 0 \quad (4.123)$$

As paredes de acrílico são adiabáticas, portanto $\partial T / \partial y = 0$ na entrada e saída, e a parede da seção de teste possui temperatura imposta T_w .

No plano de simetria, tem-se

$$\frac{\partial \phi}{\partial y}(x, y = a, t) = 0 \quad ; \quad \text{com } \phi = U, T, z_i \quad \text{e} \quad V = 0 \quad (4.124)$$

Na saída, considerou-se a condição de fluxo difusivo nulo para todas as variáveis ϕ resolvidas.

$$\frac{\partial \phi}{\partial x}(x = L, y, t) = 0 \quad ; \quad \phi = U, V, T, z_i \quad (4.125)$$

A condição inicial do problema é obtida após o regime permanente ser alcançado, mantendo $T_w = T_{in}$, resultando em todo o domínio à mesma temperatura que a entrada T_{in} igual a 40°C. À esta temperatura acima da TIAC nenhuma deposição é observada, sendo a espessura δ igual a zero.

$$\delta(x, t = 0) = 0 \quad (4.126)$$

Em seguida, a parede de cobre é resfriada e mantida a uma temperatura T_w constante abaixo da TIAC, por exemplo igual a 15°C (condição de temperatura prescrita), sendo portanto $T_w < T_{in}$.

$$T(x, y = 0, t > 0) = T_w < T_{in} \quad , \quad 0 \leq x \leq L \quad (4.127)$$

Desta forma, após a condição inicial permanente isotérmica ser alcançada, a formação de cristais de parafina inicia-se na parede de cobre resfriada, criando um depósito poroso inicialmente com 98% de líquido (Holder & Winkler, 1965b). A TIAC prevista a partir do modelo entalpia-porosidade equivale ao valor de temperatura correspondente a um valor de saturação de sólido igual a 2%. A partir de então, todo o ponto do domínio com um valor de saturação de sólidos maior ou igual a 2% é considerado depósito. Com o tempo, a espessura da camada de gel cresce e a saturação de sólido aumenta, caracterizando o envelhecimento do depósito.

No presente modelo, o campo de saturação de sólido é obtido através da razão entre o volume de sólido e o volume total (líquido mais sólido), isto é:

$$S_S = \frac{V_S}{V_o + V_S} = \frac{(m_S/\rho_S)}{(m_o/\rho_o) + (m_S/\rho_S)} \quad (4.128)$$