

## Referências Bibliográficas

AHMED, T. **Contributions in petroleum geology and engineering. Hydrocarbon phase behavior.** Vol 7. Gulf Publishing Company: Houston, 1946. 424 p.

AIYEJINA, A.; CHAKRABARTI, D. P.; PILGRIM, A; SASTRY, M. K. S. **Wax formation in oil pipelines: a critical review.** International Journal of Multiphase Flow, 37:671-694, 2011.

AL-SYABI, Z.; DANESH, A.; TOHIDI, B.; TODD, A. C.; TEHRANI, D. H. **A residual viscosity correlation for predicting the viscosity of petroleum reservoir fluids over wide ranges of pressure and temperature.** Chemical Engineering Science, 56:6997-7006, 2001.

AMORIM, J. A.; ANDRADE, C. H. T.; VIEIRA, H. M.; SILVA, M. G.; GURGEL, J. M. **Análise experimental da perda de carga em um leito fixo de sílica gel.** 6º CONEM, Campina Grande, 2010.

APTE, M. **Investigation of paraffin during multiphase flow in pipelines and wellbores.** M.Sc. Thesis. University of Tulsa, Tulsa, 1999.

AWAD, M.; MUZYCHKA, Y. **Effective property models for homogeneous two-phase flow.** Experimental Thermal and Fluid Science, 33:106-113, 2008.

AZEVEDO, L. F. A.; BRAGA, A. M.; NIECKELE, A. O.; NACCACHE, M. F.; GOMES, M. **Simple hydrodynamic models for the prediction of pig motion in pipelines.** Proceedings of the 7th Pipes and Pipeline International Conference, paper 8:1-13, Houston, 1995.

AZEVEDO, L. F. A.; TEIXEIRA, A. M. **A critical review of the modeling of wax deposition mechanisms.** Petroleum Science and Technology, 21(3 e 4):393-408, 2003.

BAHADORI, A.; MOKHATAB, S. **Estimating thermal conductivity of hydrocarbons**. Chemical Engineering, 2008.

BANKI, R.; HOTEIT, H.; FIROOZABADI, A. **Mathematical formulation and numerical modeling of wax deposition in pipelines from enthalpy-porosity approach and irreversible thermodynamics**. International Journal of Heat and Mass Transfer, 51:3387-3398, 2008.

BHAT, N. V.; MEHROTRA, A. K. **Measurement and prediction of the phase behavior of wax-solvent mixtures: significance of the wax disappearance temperature**. Ind. Eng. Chem. Res., 43:3451, 2004.

BHAT, N. V.; MEHROTRA, A. K. **Modeling of deposit formation from “waxy” mixtures via moving boundary formulation: radial heat transfer under static and laminar flow conditions**. Ind. Eng. Chem. Res., 44:6948, 2005.

BHAT, N. V.; MEHROTRA, A. K. **Modeling of deposition from “waxy” mixtures in a pipeline under laminar flow conditions via moving boundary formulation**. Ind. Eng. Chem. Res., 45:8728, 2006.

BIDMUS, H. O.; MEHROTRA, A. K. **Heat-transfer analogy for wax deposition from paraffinic mixtures**. Ind. Eng. Chem. Res., 43:791, 2004.

BIDMUS, H. O.; MEHROTRA, A. K. **Measurement of the liquid-deposit interface temperature during deposition from wax-solvent mixtures under sheared cooling**. Energy and Fuels, 22:4039-4048, 2008a.

BIDMUS, H. O.; MEHROTRA, A. K. **Measurement of the liquid-deposit interface temperature during solids deposition from wax-solvent mixtures under static cooling conditions**. Energy and Fuels, 22:1174, 2008b.

BIDMUS, H. O.; MEHROTRA, A. K. **Solids deposition during “Cold Flow” of wax-solvent mixtures in a flow-loop apparatus with heat transfer**. Energy and Fuels, 23:3184-3194, 2009.

BLANCO, P.; BOU-ALI, M. M.; PLATTEN, J. K.; URTEAGA, P.; MADARIAGA, J. A.; SANTAMARIA, C. **Determination of thermal diffusion coefficient in equimolar n-alkane mixtures: empirical correlations.** The Journal of Chemical Physics, 129, 174504-1, 2008.

BORDALO, S. N.; OLIVEIRA, R. C. **Escoamento bifásico óleo-água com precipitação de parafinas em dutos submarinos de produção de petróleo.** 4º PDPETRO, 2.3.0477-1-1, Campinas, 2007.

BRENT, A.D.; VOLLER, V.R.; REID, K.J. **Enthalpy porosity technique for modeling convection-diffusion phase-change: application to the melting of pure metal.** Numer. Heat Transfer, 13(3):297-318, 1988.

BROWN, T. S.; NIESEN, V. G.; ERICKSON, D. D. **Measurement and prediction of the kinetics of paraffin deposition.** 68<sup>th</sup> Annual Tech. Conf. & Exhib. of the SPE. Houston, 1993.

BURGER, E. D.; PERKINS, T. K.; STRIEGLER, J. H. **Studies of wax deposition in the trans alaska pipeline.** Journal of Petroleum Technology, 33(6):1075-1086, 1981.

CABANILLAS, J. L. P. **Deposição de parafina em escoamento laminar na presença de cristais em suspensão.** Dissertação de Mestrado. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.

CARMAN, P. C. **Fluid flow through granular beds.** Trans. Inst. Chem. Eng., 15a:150-166, 1937.

CARSLAW, H. S.; JAEGER, J. C. **Conduction of heat in solids.** 2. ed. Oxford University Press: New York, 1959.

CHUEH, P. L.; PRAUSNITZ, J. M. **Vapor-liquid equilibria at high pressures. Calculation of partial molar volumes in nonpolar liquid mixtures.** AIChE Journal, 13(6): 1099-1107, 1967.

COOPETRÓLEO. **Procap 2000 - águas profundas.** Disponível em: <<http://www.coopetroleo.com.br/pagua02.htm>>. Acesso em: 18 jan. 2013.

CORDOBA, A. J.; SCHALL, C. A. **Application of a heat transfer method to determine wax deposition in a hydrocarbon binary mixture.** Fuel, 80:1285, 2001a.

CORDOBA, A. J.; SCHALL, C. A. **Solvent migration in a paraffin deposit.** Fuel, 80:1279-1284, 2001b.

COTO, B.; MARTOS, C.; ESPADA, J. J.; ROBUSTILLO, M. D.; MERINO-GARCÍA, D; PEÑA, J. L. **Study of new methods to obtain the *n*-paraffin distribution of crude oils and its application to flow assurance.** Energy and Fuels, 25:487-492, 2011.

CRANK, J. **Free and moving boundaries problems.** Claredon Press: Oxford, 1984.

CREEK, J. L.; LUND, H. J.; BRILL, J. P.; VOLK, M. **Wax Deposition in Single Phase Flow.** Fluid Phase Equilibria, 158-160: 801-811, 1999.

CRUZ, S. R. **Estudo da deposição da parafina em escoamento multifásico em dutos.** Dissertação de Mestrado. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011.

DAUPHIN, C.; DARIDON, J. L.; COUTINHO, J.; BAYLÈRE, P.; POTINGAUTIER, M. **Wax content measurements in partially frozen paraffinic systems.** Fluid Phase Equilibria, 161: 135-151, 1999.

DENIS, J.; DURAND, J. P. **Modification of wax crystallization in petroleum products.** Revue de l'Institute Française du Pétrole, 46:637-649, 1991.

DEREVICH, I. V.; PERSHUKOV, V. A. **Thermodynamic model for the formation of solid paraffinic compounds in petroleum.** Theoretical Foundations of Chemical Engineering, 42(4):430-438, 2008.

DUTRA, E. S. S.; PEDRO, F. B.; CUNHA, P. A. **Análise experimental de uma célula de medição de condutividade térmica e calor específico para líquidos.** Monografia (Graduação em Engenharia Mecânica). Pontifícia Universidade Católica, Rio de Janeiro, 2001.

EDMONDS, B.; MOORWOOD, T.; SZCZEPANSKI, R.; ZHANG, X. **Simulating wax deposition in pipelines for flow assurance**. Energy and Fuels, 22:729-741, 2008.

ENSKOG, D. **Remarks on a fundamental equation in kinetic gas law**. Physik. Zeits. 12:533-539, 1911.

ERICKSON, D. D.; NIESEN, V. G.; BROWN, T. S. **Thermodynamic Measurement and prediction of paraffin precipitation in crude oil**. SPE, 26604, p. 601-607, 1993.

FLEYFEL, F.; HERNANDEZ, O.; STURGIS, R.; MENG, W. **Evaluation of pipeline configurations with active heating for export of waxy crude oil**. In Proceedings of SPE Annual Technical Conference, SPE, 90054, Houston, 2004.

ESCOBAR-REMOLINA, J. C. **Prediction of characteristics of wax precipitation in synthetic mixtures and fluids of petroleum: a new model**. Fluid Phase Equilibria, 240:197, 2006.

FIROOZABADI, A; GHORAYEB, K.; SHUKLA. **Theoretical model of thermal diffusion factors in multicomponent mixtures**. AIChE Journal, 46(5): 892-900, 2000.

FIROOZABADI, A. **Thermodynamics of hydrocarbon reservoirs**. McGraw-Hill: New York, 1999. 353 p.

FONG, N.; MEHROTRA, A. K. **Deposition under turbulent flow of wax-solvent mixtures in a bench-scale flow-loop apparatus with heat transfer**. Energy and Fuels, 21:1263, 2007.

FUSI, L. **On the stationary flow of a waxy crude oil with deposition mechanisms**. Nonlinear Analysis, 53:507-526, 2003.

GHORAYEB, K.; FIROOZABADI, A. **Molecular pressure and thermal diffusion in nonideal multicomponent mixtures**. AIChE Journal, 46 (5): 883-891, 2000.

GUNDERSEN, T. **Numerical aspects of the implementation of cubic equations of state in flash calculation routines.** Computers and Chemical Engineering, 6( 3):245-255, 1982.

HALVORSEN, V. H.; LERVIK, J. K.; KLEVJER, G. **Hydrate and wax prevention of risers by electrical heating.** In Proceedings of 10<sup>th</sup> International Offshore and Polar Engineering Conference, 2000.

HAMOUDA, A.; DAVIDSEN, S. **An approach for simulation of paraffin deposition in pipelines as a function of flow characteristics with a reference to Teesside oil pipeline.** SPE, 28966, 1995.

HANSEN, J. H.; FREDENSLUND, Aa.; PEDERSEN, K. S.; RONNINGSEN, H. P. **A thermodynamic model for predicting wax formation in crude oils.** AIChE Journal, 34:1937-1942, 1988.

HARLOW, F. H.; WELCH, J. E. **Numerical calculation of time-dependent viscous incompressible flow of fluid with free surface.** Physics of Fluids, 8, 2182, 1965.

HAUGEN, K.; FIROOZABADI, A. **On measurement of molecular and thermal diffusion coefficients in multicomponent mixtures.** Physical Chemistry B 110 (35):17678-17682, 2006.

HAYDUK, W.; MINHAS, B. S. **Correlations for prediction of molecular diffusivities in liquids.** The Canadian Journal of Chemical Engineering, 60:295-299, 1982.

HEIDEMANN, R. A.; MADSEN, J.; STENBY, E. H.; ANDERSEN, S. I. **Wax precipitation modeled with many mixed solid phases.** AIChE Journal, 51(1):298-308, 2005.

HIMRAN, S.; SUWONO, A. **Characterization of alkanes and paraffin waxes for application as phase change energy storage medium.** Energy Sources, 16:117-128, 1994.

HOFFMANN, R.; AMUNDSEN, L. **Single-Phase Wax Deposition Experiments.** Energy and Fuels, 24:1069-1080, 2010.

HOLDER, G. A.; WINKLER, J. **Wax Crystallization from Distillate Fuels: Part 1. Cloud and Pour Phenomena Exhibited by Solutions of Binary n-Paraffin Mixtures.** J. Inst. Petrol., 51:228-234, 1965a.

HOLDER, G. A.; WINKLER, J. **Wax Crystallization from Distillate Fuels: Part 2. Mechanism of Pour Depression.** J. Inst. Petrol., 51:235-242, 1965b.

HOTEIT, H.; BANKI, R.; FIROOZABADI, A. **Deposition and aging in flowlines from irreversible thermodynamics.** Energy and Fuels, 22(4): 2693-2706, 2008.

HUANG, Z.; LEE, H. S.; SENRA, M.; FOGLER, H. S. **A fundamental model of wax deposition in subsea oil pipelines.** AIChE Journal, 57(11):2955-2964, 2011.

HUNT Jr., E. B. **Laboratory study of paraffin deposition.** Journal of Petroleum Technology, p. 1259-1269, 1962.

JEIRANI, Z.; LASHANIZADEGAN, A.; AYATOLLAHI, Sh.; JAVANMARDI, J. **The possibility of wax formation in gas fields: a case study.** Journal of Natural Gas Chemistry, 16:293-300, 2007.

JI, H. Y.; TOHIDI, B.; DANESH, A.; TOLD, A. C. **Wax phase equilibria: developing a thermodynamic model using a systematic approach.** Fluid Phase Equilibria, 216: 201, 2004.

JORDA, R. M. **Paraffin deposition and prevention in oil wells.** Journal Petroleum Technology , 18(10):1605-1612, 1966.

LEE, H. S. **Computational and rheological study of wax deposit and gelation in subsea pipelines.** Ph.D. Thesis. University of Michigan, Ann Arbor, 2008.

LEIROZ, A. T. **Estudo sobre a deposição de parafina em linha de petróleo.** Tese de Doutorado. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2004.

LI, HANYONG; JING, G. **The effect of pressure on wax disappearance temperature and wax appearance temperature of water cut crude oil.** International Offshore and Polar engineering Conference. Beijing, 2010.

LINDELOFF, N.; ANDERSEN, S. I.; STENBY, E. H.; HEIDEMANN, R. A. **Phase-boundary calculations in systems involving more than two phases with application to hydrocarbon mixtures.** Ind. Eng. Chem. Res., 38:1107, 1999.

LIRA, C. H. S. **Solidification in square section.** Theoria, 10:47-56, 2001.

LIRA-GALEANA, C.; FIROOZABADI, A.; PRAUSNITZ, J. M. **Thermodynamic of wax precipitation in petroleum mixtures.** AIChE Journal, 42:239-248, 1996.

LOHRENZ, J.; BRAY, B. G.; CLARK, C. R. **Calculating viscosities of reservoir fluids from their compositions.** J. Pet. Tech., 16:1171-1176, 1964.

LUDWIG, C. **Sitz. ber. Akad. Wiss. Wien Math.-Naturw. Kl.** 20:539, 1856.

LUND, H. J. **Investigation of paraffin deposition during single-phase liquid flow in pipelines.** M.Sc. Thesis. University of Tulsa, Tulsa, 1998.

LU, Y.; HUANG, Z.; HOFFMANN, R.; AMUNDSEN, L.; FOGLER, H. S. **Counterintuitive effects of the oil flow rate on wax deposition.** Energy and Fuels, 26:4091-4097, 2012.

MAJEED, A.; BRINGEDAL, B.; OVERA, S. **Model calculates wax deposition for North Sea oils.** Oil and Gas Journal, p. 63-69, 1990.

MARQUES, L. C. C.; MACHADO, A. L. C.; GARCIA, R. L. P.; SOLDAN, A.L.; CAMPAGNOLO, A. L. **Organic deposition presents challenges in Brazil's offshore fields.** World Oil, 218(9): 125-130, 1997.

MARTINS, R. N. **Influência de recobrimentos de carbono no processo de deposição de parafinas.** Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.

MATAS, J.; MORRIS, J. F.; GUAZZELLI, E. **Inertial migration of rigid spherical particles in Poiseuille flow**. Journal of Fluid Mechanics, 515:171-195, 2004.

MATZAIN, A.; APTE, M. S.; ZHANG, H. Q.; VOLK, M.; REDUS, C. L.; BRILL, J. P.; CREEK, J. L. **Multiphase flow wax deposition modeling**. Proceedings of ETCE 2001, Engineering Technology Conference, Houston, 2001.

MATZAIN, A. **Multiphase flow paraffin deposition modeling**. Ph.D. Thesis. University of Tulsa, Tulsa, 1999.

MAXWELL, J. C. **A treatise on electricity and magnetism**. Vol 1. Dover Publications: New York, 1891. 353 p.

MBAYE, M.; BILGEN, E. **Phase change process by natural convection-diffusion in rectangular enclosures**. Heat Mass Transfer, 37(1):35-42, 2001.

MEHROTRA, A. K.; BHAT, N. V. **Modeling the effect of shear stress on deposition from “waxy” mixtures under laminar flow with heat transfer**. Energy and Fuels, 21:1277, 2007.

MERINO-GARCÍA, D.; CORRERA, S. **Cold flow: a review of a technology to avoid wax deposition**. Pet. Sci. Technol., 26:446, 2008.

MERINO-GARCÍA, D.; MARGARONE, M.; CORRERA, S. **Kinetics of waxy gel formation from batch experiments**. Energy and Fuels, 21:1287-1295, 2007.

MICHELSEN, M. L. **The isothermal flash problem: I. Stability**. Fluid Phase Equilibria, 9:1-19, 1982.

MINCHOLA, L. R. M.; OLIVEIRA, F. H. M.; TRAMPUS, B. C.; NIECKELE, A. O.; AZEVEDO, L. F. A.; SOUZA MENDES, P. R. **Prediction of waxy oil deposition with different non-Newtonian models**. 21<sup>st</sup> Brazilian Congress of Mechanical Engineering, Natal, 2011.

MINCHOLA, L. R. M. **Simulação numérica da deposição de parafina em dutos de petróleo. Avaliação dos mecanismos de difusão molecular e difusão browniana.** Dissertação de Mestrado. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

MULLIN, J. W. **Crystallization.** 4. ed. Butterworth Heinemann, 2001.

NICHITA, D.; GOUAL, L; FIROOZABADI, A. **Wax precipitation in gas condensate systems.** SPE Production and Facilities, p. 250-259, 2001.

NTNU. **Statoil 2011.** Disponível em: <<http://www.ipt.ntnu.no/~jsg/undervisning/prosessering/gjester/LysarkAske2011.pdf>>. Acesso em: 17 jun. 2013.

OLIVEIRA, G. E.; LIMA, A. F.; ALMEIDA, L. C. de; MANSUR, C. R. E.; GONZÁLEZ, G.; LUCAS, E. F. **Avaliação da influência das frações asfálticas e naftênicas sobre a deposição de parafinas.** 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, Salvador, 2005.

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

PARTHASARATHI, P.; MEHROTRA, A. K. **Solids deposition from multicomponent wax-solvent mixtures in a benchscale flow-loop apparatus with heat transfer.** Energy and Fuels, 19:1387, 2005.

PASO, K.; KOMPALLA, T.; ASKE, N.; RONNINGSEN, H. P.; OYE, G.; SJOBLUM, J. **Novel surfaces with applicability for preventing wax deposition: a review.** Journal of Dispersion Science Technology, 30(6):757-781, 2009.

PASSUT, C. A.; DANNER, R. P. **Heat capacity and entropy.** Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop., 11(4):543, 1972.

PATANKAR, S.V. **Numerical heat transfer and fluid flow.** Hemisphere Publishing Corp: Washington, 1980.

PEDERSEN, K. S.; CHRISTENSEN, P. L.; AZEEM, S. J. **Phase behavior of petroleum reservoir fluids**. CRC Press: nov, 2006.

PEDERSEN, K. S.; SKOVBOG, P.; RONNINGSEN, H. P. **Wax precipitation from North Sea crude oils. 4. Thermodynamic modeling**. Energy and Fuels, 5:924-932, 1991.

PENG, D. Y.; ROBINSON, D. B. **A new two-constant equation of state**. Industrial and Engineering Chemistry: Fundamentals, 15: 59-64, 1976.

PEREIRA, R. A. B. **Efeitos de revestimentos internos em tubos: deposição de parafinas e perda de carga em fluidos viscoplásticos**. Dissertação de Mestrado. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

PERRY, R. H.; GREEN, D. W.; MALONEY, J. O. **Chemical engineers' handbook**. 7. ed. McGraw-Hill, 1997. 2.641 p.

PETROBRAS. **Identificação e distribuição dos principais grupos de compostos presentes nos petróleos brasileiros**. Disponível em: <[http://www2.petrobras.com.br/boletim/Boletim\\_45\\_1/identificacaoedistribuiçao.pdf](http://www2.petrobras.com.br/boletim/Boletim_45_1/identificacaoedistribuiçao.pdf)>. Acesso em: 06 jul. 2012.

PIMENTEL, D. M. **Avaliação da influência da superfície na deposição de parafina em dutos de petróleo**. Dissertação de Mestrado. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2012.

PRAUSNITZ, J. M.; RUDIGER, N. L.; AZEVEDO, E. G. **Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria**. 3. ed. Prentice Hall: New Jersey, 1999. 860 p.

REDLICH, O.; KWONG, J. N. S. **On the thermodynamics of solutions. An equation of state**. Chemical Reviews, 44(1):233-244, 1949.

RIBEIRO, F. S.; SOUZA MENDES, P. R.; BRAGA, S. L. **Obstruction of pipelines due to paraffin deposition during the flow of crude oils**. Int. Journal of Heat Mass Transfer, 40:4319-4328, 1997.

ROCHA, N. O.; GONZÁLEZ, G; VAITSMAN, D. S. **Efeito do campo magnético na precipitação de parafinas**. Química Nova, 21(1), 1998.

RODRIGUES, E. A.; RIBEIRO, T. S.; COSTA, G. M N. **Uma avaliação dos modelos de Won, Pedersen e Erickson para o cálculo da TIAC**. 4<sup>o</sup> PDPETRO , Campinas, 2007.

ROMERO VELASQUEZ, M. I. **Avaliação do mecanismo de difusão molecular para a modelagem da deposição de parafina em dutos de petróleo**. Dissertação de Mestrado. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.

RONNINGSEN, H. P.; BJORNDAL, B.; HANSEN, A. B. E.; PEDERSEN, W. B. **Wax precipitation from North Sea crude oils. 1. Crystallization and dissolution temperatures, and newtonian and non-newtonian flow properties**. Energy and Fuels, 5:895-908, 1991.

RONNINGSEN, H. P. **Production of waxy oils on the Norwegian Continental Shelf: experiences, challenges, and practices**. Energy and Fuels, 26:4124-4136, 2012.

SARICA, C.; PANACHAROENSAWAD, E. **Review of paraffin deposition research under multiphase flow conditions**. Energy and Fuels, 26(7):3968-3978, 2012.

SEGRE, G.; SILBERBERG, A. **Behaviour of macroscopic rigid spheres in Poiseuille flow. Part 1. Determination of local concentration by statistical analysis of particle passages through crossed light beams**. Journal of Fluid Mechanics, 14:115-136, 1962.

SENRA, M.; PANACHAROENSAWAD, E.; KRAIWATTANAWONG, K.; SINGH, P.; FOGLER, H. S. **Role of n-alkane polydispersity on the crystallization of n-alkanes from solution**. Energy and Fuels, 22 (1):545-555, 2008.

SETTARI, A.; AZIZ, K. **A Generalization of the additive correction methods for the interactive solution of matrix equations**. SIAM Journal on Numerical Analysis, 10(10):506-521, 1973.

SIERRA, A. G.; VARGES, P. R.; SOUZA MENDES, P. R.; ZIGLIO, C. **Waxy crude oil flow restartability**. Proceedings of ENCIT 2010. 13th Brazilian Congress of Thermal Sciences and Engineering. Uberlandia, Brazil, 2010.

SINGH, P.; LEE, H.; SINGH, P.; SARICA, C. **SS: flow assurance: validation of wax deposition models using field data from a subsea pipeline**. OTC 21641. Houston, USA, 2011.

SINGH, P.; FOGLER, H. S.; NAGARAJAN, N. **Prediction of the wax content of the incipient wax-oil gel in a pipeline: an application of the controlled-stress rheometer**. The Society of Rheological, p. 1437-1459, 1999.

SINGH, P.; VENKATESAN, R.; FOGLER, H. S.; NAGARAJAN, N. **Formation and aging of incipient thin film wax-oil gels**. AIChE Journal, 46, 2000.

SINGH, P.; VENKATESAN, R.; FOGLER, H. S.; NAGARAJAN, N. **Morphological evolution of thick wax deposits during aging**. AIChE Journal, 47(1):6-18, 2001a.

SINGH, P.; YOUYEN, A.; FOGLER, H. S. **Existence of a critical carbon number in the aging of a wax-oil gel**. AIChE Journal, 47(9):2111-2124, 2001b.

SLOT-PETERSEN, C. **A systematic and consistent approach to determine binary interaction coefficients for the Peng-Robinson equation of state**. SPE Reservoir Engineering, p. 488-494, 1989.

SNYDER, R. G.; GOH, M. C.; SRIVATSAVOY, V. J. P.; STRAUSS, H. L.; DORSET, D. L. **Measurement of the growth kinetics of microdomains in binary n-alkane solid solutions by infrared spectroscopy**. J. Phys. Chem., 96:10008, 1992.

SNYDER, R. G.; CONTI, G.; STRAUSS, H. L.; DORSET, D. L. **Thermally induced mixing in partially microphase segregated binary n-alkane crystals**. J. Phys. Chem., 97:7342, 1993.

SOAVE, G. **Equilibrium constants from a modified Redlich–Kwong equation of state**. Chem. Eng. Sci., 27:1197-1203, 1972.

SOLOMONS, T. W. G. **Organic chemistry**. 3. ed. John Wiley and Sons, 1992.

SONI, H. P.; KIRANBALA; BHARAMBE, D. P. **Performance-based design of wax crystal growth inhibitors**. Energy and Fuels, 22:3930-3938, 2008.

SORET, C. **Archives des sciences physiques et naturelles de Genève**. p. 48-61, 1879.

SOUTO Jr., A. K. D.; STRAGEVITCH, A. S. E. X.; LUCENA, S. **Modelo termodinâmico para deposição de parafina**. XV COBEQ, Curitiba, 2004.

STEVENS, W. F.; THODOS, G. **Estimation of enthalpies: multicomponent hydrocarbon mixtures at their saturated vapor and liquid state**. AIChE Journal, 9(3):293-296, 1963.

STUBSJOEN, M. **Analytical and numerical modeling of paraffin wax in pipelines**. M.Sc. Thesis. NTNU, Trondheim, 2013.

SUTERA, S. P.; SKALAK, R. **The history of Poiseuille's law**. Annual Review of Fluid Mechanics, 25:1-19, 1993.

SVENDSEN, J. A. **Mathematical modeling of wax deposition in oil pipeline systems**. AIChE Journal, 39:1377-1388, 1993.

TINSLEY, J. F.; PRUD'HOMME, R. K. **Deposition apparatus to study the effects of polymers and asphaltenes upon wax deposition**. Journal of Petroleum Science and Engineering, 72:166-174, 2010.

TIWARY, R. **Effects of shear rate and time on deposition from wax solvent mixtures under turbulent flow**. M.Sc. Thesis. University of Calgary, Calgary, 2008.

TIWARY, R.; MEHROTRA, A. K. **Deposition from wax-solvent mixtures under turbulent flow: effects of shear rate and time on deposit prop-**

**erties**. Energy and Fuels, 23:1299-1310, 2009.

TODI, S. **Experimental and modeling studies of wax deposition in crude oil carrying pipelines**. Ph.D. Thesis. The University of Utah. Utah, 2005.

U.S. DEPARTMENT OF ENERGY. **Keeping deepwater pipelines flowing**. Dec. 19, 2000. Disponível em: <<http://energy.gov/fe>>. Acesso em: 01 jun. 2010.

VAFAIE-SEFTI, M.; MOUSAVI-DEHGHANI, S.A.; MOHAMAD ZADEH, M. **A simple model for asphaltene deposition in petroleum mixtures**. Fluid Phase Equilibria, 206:1, 2003.

VAFAIE-SEFTI, M.; MOUSAVI-DEHGHANI, S.A.; MOHAMAD ZADEH, M. **Modification of multisolid phase model for prediction of wax precipitation: a new and effective solution method**, Fluid Phase Equilibria, 173:65, 2000.

VAN DER WAALS, J. D. **On the continuity of the liquids and gaseous state**. Ph.D. Dissertation. Sijthoff, Leiden, 1873.

VAN DOORMAAL, J. P.; RAITHBY, G. D. **Enhancements of the simple method for predicting incompressible fluid flows**. Numerical Heat Transfer, 7:147-163, 1984.

VOLLER, V. R.; PRAKASH, C. **A fixed grid numerical modeling methodology for convection-diffusion mushy region phase-change problems**. J. Heat Mass Transfer, 30(18):1709-1719, 1987.

WANG, Q.; SARICA, C.; XEN, T. X. **An experimental study on mechanics of wax removal in pipeline**. SPE, 71544, 2001.

WARDHAUGH, L. T.; BOGER, D. V. **The measurement and description of the yield behavior of waxy crude oil**. Journal of Rheology, 35:1121, 1991.

WEINGARTEN, J. S.; EUCHNER, J. A. **Methods for predicting wax precipitation and deposition**. SPE, 15654, 1988.

WEISPFENNIG, K. **Advancements in paraffin testing methodology.** SPE, 64997, 2001.

WON, K. W. **Thermodynamics for solid solution-liquid-vapor equilibria: wax phase formation from heavy hydrocarbon mixtures.** Fluid Phase Equilibria, 30:265-279, 1986.

YUPA, L. F. P. **Estudo experimental da deposição de parafina em escoamento turbulento.** Dissertação de Mestrado. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

ZHANG, X.; TIAN, J.; WANG, L.; ZHOU, Z. **Wettability effect of coatings on drag reduction and paraffin deposition prevention in oil.** Journal of Petroleum Science and Engineering, 36:87-95, 2002.

ZUO, J. Y.; ZHANG, D D.; NG, H. J. **An improved thermodynamic model for precipitation from petroleum fluids,** Chem. Eng. J., 56:6941, 2001.

## A Apêndices

Nos Apêndices A, encontram-se descritos os procedimentos de calibração da bomba utilizada nos experimentos e a caracterização, a composição e o monitoramento da solução de querosene com parafina a 20%.

### A.1 Curva de Calibração da Bomba de Cavidades Progressivas

A bomba de cavidades progressivas modelo NMO15BY01L06B da marca Netzsch, utilizada nos experimentos para bombear o fluido através do canal, foi aferida utilizando-se a própria solução de querosene com 20% de parafina na temperatura 40°C. A calibração foi realizada utilizando-se um recipiente de volume conhecido (béquer de 2L) e um cronômetro, com o fluido escoando para o béquer através do próprio circuito experimental, o qual foi aberto para este procedimento. Foram ensaiados seis valores de frequência, obtendo-se os pontos apresentados na Fig. A.1. Traçou-se a curva de tendência para os pontos empregando-se a ferramenta de cálculo Método dos Mínimos Quadrados da planilha do *Office Excel 2007*, obtendo-se a equação de calibração para a bomba:

$$Q = 10,487 f - 7,647 \quad (\text{A.1})$$

onde Q é a vazão volumétrica (em L/h) e f é a frequência do inversor (em Hz).

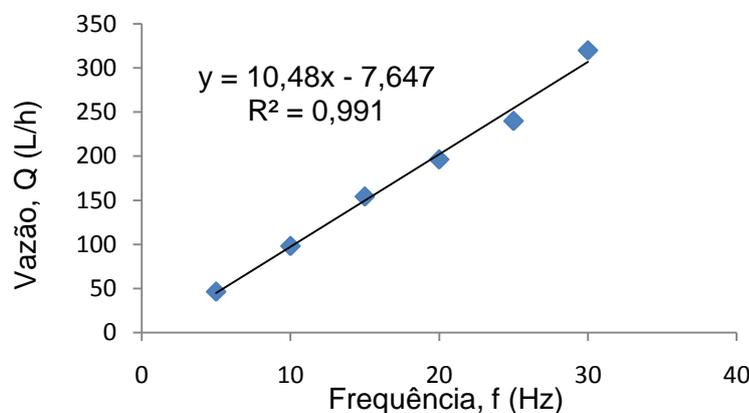


Figura A.1: Curva de calibração da bomba de cavidades progressivas.

## A.2

### Caracterização da Solução de Querosene com Parafina a 20%

Para simular o processo de deposição de parafina na seção retangular e comparar com os resultados numéricos deste trabalho, foi utilizado o modelo bidimensional desenvolvido por Minchola (2007), o qual se encontra brevemente descrito no Capítulo 6. Algumas propriedades da solução empregada nos testes (querosene com 20% de parafina) foram medidas por serem necessárias como dados de entrada para este modelo numérico. Seguem-se as metodologias de medição experimental da massa específica, da viscosidade, da curva de solubilidade, da Temperatura Inicial de Aparecimento de Cristais (TIAC) e da condutividade térmica.

#### A.2.1

##### Determinação da massa específica

Um picnômetro Gay-Lussac de 25mL da marca DG foi utilizado para determinar a massa específica à 40°C da solução empregada como fluido de trabalho e da parafina e do querosene puros. Os dados foram obtidos no Laboratório de Caracterização de Fluidos do Departamento de Engenharia Mecânica da PUC-Rio, acreditação nº 107 junto ao INMETRO. Um picnômetro (Fig. A.2) consiste de um recipiente de vidro com volume conhecido. O recipiente possui uma tampa vedada com um pequeno tubo interno, o qual permite que o fluido transborde.

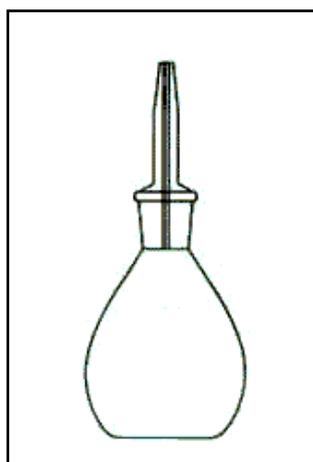


Figura A.2: Representação de um picnômetro.

O peso do picnômetro completamente vazio foi medido em uma balança devidamente calibrada. O picnômetro foi então preenchido com o fluido cuja

massa específica pretende-se medir. Um banho termostático foi estabilizado por algumas horas na temperatura de teste. Em seguida, o picnômetro foi instalado no interior do banho, deixando-se apenas a parte superior do tubo fora da água. Após a estabilização da temperatura (aproximadamente uma hora), verificou-se se o volume da amostra contraiu; em caso positivo, o picnômetro era completado com o fluido e novamente aguardava-se pela estabilização da temperatura. Se o fluido expandisse, transbordaria pelo orifício. Uma vez que o volume permaneceu constante e que a temperatura de teste estava devidamente estabilizada, o picnômetro com a amostra foi retirado do banho e pesado. O peso do picnômetro vazio foi então subtraído deste valor. Assim, determinou-se a massa do fluido necessária para ocupar o volume do picnômetro, a uma determinada temperatura.

Para os fluidos testados (solução de querosene com 20% de parafina, parafina VETEC pura e querosene VETEC puro), o banho termostático de água foi fixado na temperatura de 40°C. Foram realizadas três medidas para cada fluido, obtendo-se um valor de massa específica média com um erro percentual máximo de 5%. Os valores das massas específicas obtidos experimentalmente encontram-se na Tab. A.1 abaixo.

Tabela A.1: Valores das massas específicas obtidos com o picnômetro.

<b>Fluido</b>	<b>Massa específica à 40°C(kg/m<sup>3</sup>)</b>
Solução 20%	779,7
Parafina VETEC	793,2
Querosene VETEC	778,2

### **A.2.2 Determinação da viscosidade**

Um viscosímetro capilar do tipo Cannon-Fenske modelo 40549 da marca PSL foi utilizado para determinar a viscosidade da solução de querosene com parafina. Os dados foram obtidos no Laboratório de Caracterização de Fluidos do Departamento de Engenharia Mecânica da PUC-Rio, acreditação n° 107 junto ao INMETRO. A Fig. A.3 mostra o aspecto de um viscosímetro Cannon-Fenske, o qual se baseia na análise do fluxo do fluido por um tubo capilar. Estes viscosímetros se encontram comercialmente disponíveis em vidro com diversos diâmetros, o que permite minimizar o tempo de fluxo de um líquido muito viscoso.

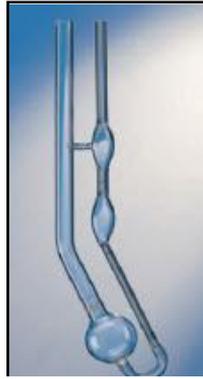


Figura A.3: Viscosímetro Cannon-Fenske.

Nesta técnica, o fluido cuja viscosidade pretende-se medir é inserido no equipamento até atingir sua cavidade inferior, onde fica armazenado. O viscosímetro é então colocado na posição vertical dentro de um banho termostático, cuja temperatura é previamente controlada e estabilizada por algumas horas. Após a estabilização da temperatura do viscosímetro preenchido com o fluido por aproximadamente uma hora no banho, uma bomba de sucção aspira o conteúdo de dentro da cavidade inferior até a marca inicial do viscosímetro (marca superior), quando é acionado um cronômetro. O fluido então escoar até que atinja uma segunda marca do viscosímetro (marca inferior), quando a contagem do cronômetro é interrompida. Este procedimento é repetido cinco vezes, anotando-se o tempo de queda do fluido. Em seguida, o viscosímetro é lavado e todo o procedimento descrito anteriormente é repetido. Os dados experimentais são então interpretados com base na Lei de Poiseuille (Sutera & Skalak, 1993):

$$Q = \frac{\pi \Delta P R^4}{8 L \mu} \quad (\text{A.2})$$

a qual mostra que a vazão  $Q$  em  $\text{m}^3/\text{s}$  é inversamente proporcional ao comprimento do tubo  $L$  em  $\text{m}$  e a viscosidade  $\mu$  em  $\text{Pa}\cdot\text{s}$ , e diretamente proporcional à quarta potência do raio do tubo  $R$  em  $\text{m}$  e à diferença das pressões entre suas extremidades  $\Delta P$  em  $\text{Pa}$ .

Substituindo-se  $\Delta P$  pela expressão para pressão hidrostática:

$$\Delta P = \rho gh \quad (\text{A.3})$$

onde  $\rho$  é a massa específica em  $\text{Kg}/\text{m}^3$ ,  $g$  é a aceleração da gravidade em  $\text{m}/\text{s}^2$  e  $h$  é a distância em  $\text{m}$ , obtém-se a viscosidade cinemática  $\nu$  em  $\text{m}^2/\text{s}$ , através da equação de Hagen-Poiseuille (Sutera & Skalak, 1993):

$$v = \frac{\mu}{\rho} = \frac{\pi g h R^4 t}{8 L \nabla} \quad (\text{A.4})$$

onde  $t$  é o tempo de queda do fluido em s e  $\nabla$  é o volume conhecido do tubo capilar em  $\text{m}^3$ . Os parâmetros geométricos de um viscosímetro em particular podem ser agrupados em uma única constante  $c$ . Assim:

$$\frac{\mu}{\rho} = c t \quad (\text{A.5})$$

Para a solução de querosene com 20% de parafina em questão, um banho termostático da marca Tamson foi fixado na temperatura de  $40^\circ\text{C}$ . Uma análise estatística dos dados foi realizada para assegurar um erro percentual máximo de 5% no valor de viscosidade cinemática obtido. Para o viscosímetro utilizado, a constante geométrica é  $c = 0,009107 \text{ mm}^2/\text{s}^2$ . A média do tempo medido foi  $t = 195 \text{ s}$ . Consequentemente:

$$v = 1,78 * 10^{-6} \frac{\text{m}^2}{\text{s}} \quad (\text{A.6})$$

Para se obter a viscosidade absoluta da solução, o valor encontrado foi então multiplicado pela massa específica da solução medida com o picnômetro, como descrito no Apêndice A.3.1. Finalmente:

$$\mu = 1,38786 * 10^{-3} \text{ Pa.s} = 1,39 \text{ cP} \quad (\text{A.7})$$

### A.2.3 Curva de solubilidade e TIAC

A fim de determinar a curva de solubilidade e a Temperatura Inicial de Aparecimento de Cristais (TIAC) necessárias para as simulações com o modelo bidimensional de Minchola (2007), foram preparadas nove amostras da solução de querosene com 2, 4, 6, 8, 10, 15, 20, 25 e 30% de parafina. As amostras foram ensaiadas no Laboratório de Caracterização Reológica do Departamento de Engenharia Mecânica da PUC-Rio em um reômetro do tipo placas paralelas lisas modelo Physica MCR301 da marca Anton Paar, empregando o programa Rheo-plus da Anton Paar.

Cada amostra foi colocada no reômetro e aquecida até  $50^\circ\text{C}$ . Em seguida, a amostra foi resfriada até  $5^\circ\text{C}$  a uma taxa de  $4^\circ\text{C}$  por minuto, sob uma taxa de cisalhamento de  $100\text{s}^{-1}$ .

A Fig. A.4 mostra a variação da viscosidade com a temperatura para a solução de 2% de parafina, por exemplo. Durante o resfriamento, a temperatura na qual os cristais de parafina começam a se formar é detectada por um súbito aumento da viscosidade, o que pode ser observado na figura.

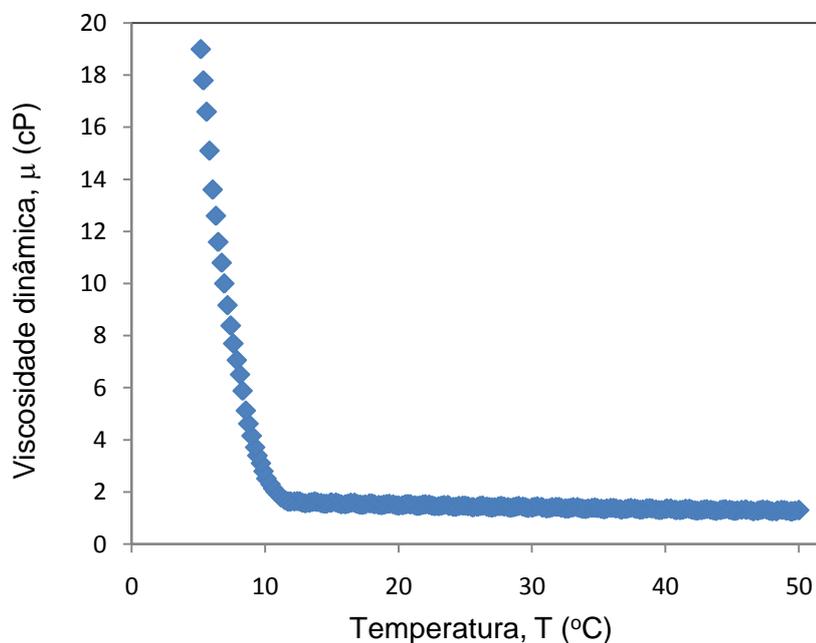


Figura A.4: Variação da viscosidade com a temperatura para uma solução de querosene com 2% de parafina em massa.

Assim, a TIAC da solução de 20% de parafina foi determinada experimentalmente através deste método de viscosimetria como:

$$TIAC_{20\%} = 32,75 \text{ } ^\circ\text{C} \quad (\text{A.8})$$

Para fins de comparação, a TIAC da mesma solução com 20% de parafina foi medida pelo método DSC em laboratório da Petrobras/Cenpes. O valor encontrado foi  $TIAC_{20\%} = 33,5 \text{ } ^\circ\text{C}$ .

A curva de solubilidade pode ser construída a partir da temperatura em que cada solução inicia a precipitação de cristais. A Fig. A.5 apresenta a curva de solubilidade para a solução em questão, com a concentração percentual de parafina,  $w$ , em função da temperatura,  $T$  em  $^\circ\text{C}$ . Nesta mesma figura, é apresentada a linha de tendência polinomial de segunda ordem para a concentração percentual de parafina em função da temperatura, empregando-se a ferramenta de cálculo Método dos Mínimos Quadrados da planilha do *Office Excel 2007*.

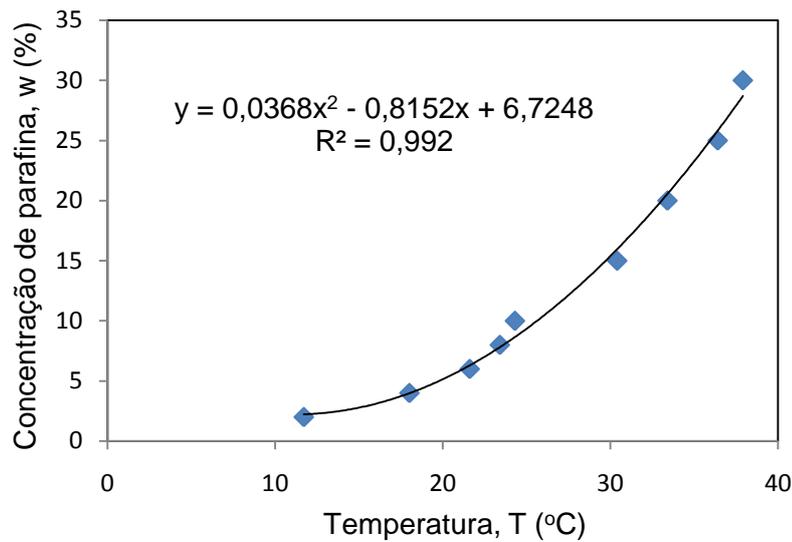


Figura A.5: Curva de solubilidade da solução de querosene com parafina a 20%.

Portanto, a curva de solubilidade determinada experimentalmente para a faixa de temperatura de 10°C a 40°C foi:

$$w = 0,0368 T^2 - 0,8152 T + 6,7248 \quad (\text{A.9})$$

#### A.2.4 Calor específico à pressão constante

O calor específico à pressão constante da solução de querosene com parafina a 20% em massa, necessário para a simulação do modelo de Minchola (2007), foi calculado através da seguinte correlação encontrada na literatura para calores específicos de óleos (Perry, 1997):

$$C_p[\text{cal/g}^\circ\text{C}] = \frac{A}{\sqrt{d}} + B(T - 15) \quad (\text{A.10})$$

onde  $d$  é a massa específica em  $\text{g/cm}^3$  do fluido,  $T$  é a temperatura em  $^\circ\text{C}$  na qual a propriedade deve ser avaliada e  $A$  e  $B$  são constantes que dependem do tipo do óleo. Para óleos parafínicos, os seguintes valores devem ser utilizados (Perry, 1997):

$$A = 0,425 \quad \text{e} \quad B = 0,0009 \quad (\text{A.11})$$

Assim, o calor específico à pressão constante da solução de querosene com parafina a 20% na temperatura de 40°C é:

$$C_p = 0,5038 \text{ cal/g}^\circ\text{C} \quad (\text{A.12})$$

ou

$$C_p = 2,106 \text{ kJ/kgK} \quad (\text{A.13})$$

Para fins de comparação, o calor específico à pressão constante desta mesma solução foi medido em laboratório da Petrobras/Cenpes, através da técnica de DSC, na temperatura de 40°C e o valor encontrado foi  $C_p = 2,004 \text{ kJ/kgK}$ .

### **A.2.5 Determinação da condutividade térmica**

A condutividade térmica do querosene puro e as condutividades térmicas da solução de querosene com parafina 20% em massa nos estados líquido e sólido foram medidas em laboratório utilizando-se uma célula de medição de condutividade térmica e de calor específico, chamada de Célula K-c, desenvolvida por professores do Departamento de Engenharia Mecânica da PUC-Rio e qualificada em um projeto de graduação do Departamento (Dutra et al., 2001).

Um esquema do equipamento projetado e construído pode ser observado na Fig. A.6. A célula possui geometria cilíndrica, de modo que as duas propriedades podem ser obtidas simultaneamente. Ela é basicamente composta de dois cilindros de aço inoxidável concêntricos. As medidas das duas propriedades termofísicas são realizadas indiretamente, através da leitura de termopares internos e externos.

Para realizar os ensaios, o espaço anular entre os dois cilindros foi totalmente preenchido com uma amostra do fluido cujas propriedades pretendem-se medir. O cilindro interno comporta uma resistência elétrica capaz de gerar um fluxo de calor radial quando ligado a uma fonte de tensão variável. Ao longo do eixo longitudinal interno da célula estão instalados quatro termopares do tipo E, dispostos simetricamente, os quais medem a temperatura do líquido adjacente à parede. Analogamente, outros quatro termopares medem a temperatura externa, permitindo a obtenção do gradiente de temperatura. Depois da locação da amostra, a célula foi hermeticamente fechada e vedada. Em seguida, ela foi mergulhada em um tanque contendo água, cuja temperatura constante era controlada por banho termostático.

Os testes podem ser realizados em regime transiente e permanente, obtendo-se, respectivamente, os valores de calor específico e de condutividade térmica das amostras analisados. Pode-se descrever matematicamente a condução de calor radial na região anular, a partir da equação da conservação de energia e de algumas hipóteses simplificadoras. Como a geometria e o valor do calor fornecido são conhecidos, obtêm-se uma estimativa para a condutividade térmica, a partir da diferença entre as médias (de quatro medidas) das temperaturas interna e externa.

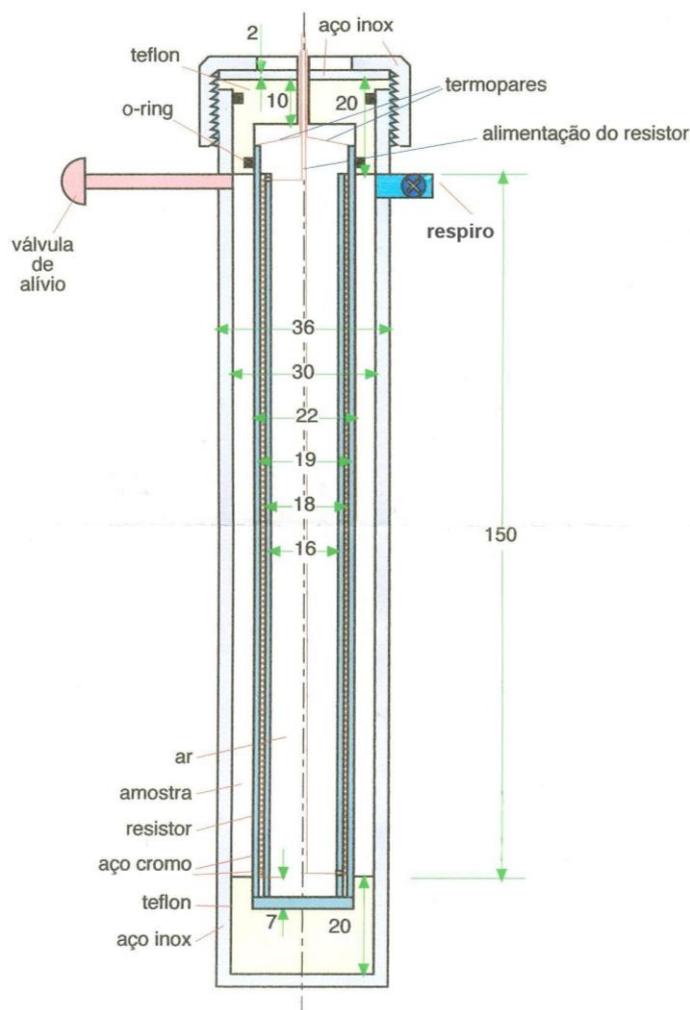


Figura A.6: Esquema da Célula K-c utilizada para medição da condutividade térmica da solução de querosene com parafina.

Segue o procedimento dos testes realizados para estimar os valores de condutividade térmica. A célula de medição foi inserida dentro de um tanque de cor preta, fabricado em PVC, com tampa de acrílico, conectado a um banho termostático Phoenix C25P da Thermo Haake. A temperatura do banho foi mantida a 40°C. Para o ensaio da solução a 20% de parafina no estado sólido, no mo-

mento em que os termopares internos e externos registraram  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$  ( $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$ ), a temperatura do banho foi reduzida para  $25^{\circ}\text{C}$ .

Uma fonte de tensão variável modelo 72-6615 da Tenma de 420W foi conectada ao aquecedor interno da célula. Foi utilizado um multímetro modelo 34401A da Hewlett Packard para medir a corrente do aquecedor na entrada (topo) da célula, com o objetivo de determinar a real potência da fonte, excluindo-se as perdas pelos fios de conexão. Deste modo, foi possível determinar o valor do calor fornecido.

Uma análise de incertezas experimental foi realizada para avaliar e determinar a incerteza no valor de condutividade térmica obtido através do ensaio com a Célula K-c. O resultado da análise assinala uma incerteza experimental de  $\pm 10\%$ . Os resultados encontram-se listados na Tab. A.2.

Tabela A.2: Valores de condutividade térmica medidos com a Célula K-c.

<b>Amostra</b>	<b>Condutividade térmica (W/mK)</b>
Solução 20% líquida	0,156
Solução 20% sólida	0,181
Querosene VETEC puro	0,150

Adicionalmente, foi utilizado nas simulações um valor encontrado na literatura de Matzain (1999) para a condutividade térmica da parafina pura, no estado sólido. Assim,  $K_{\text{parafina pura}} = 0,265\text{ W/mK}$ .

### **A.3**

#### **Monitoramento da Solução de Querosene com Parafina**

Após 15 e 42 dias a partir do início dos testes na seção retangular, pequenas amostras da solução de querosene com 20% de parafina foram recolhidas do tanque de armazenamento para medidas da sua massa específica e da sua viscosidade cinemática (conforme descrito nos Apêndices A.2.1 e A.2.2). Este procedimento visou a acompanhar possíveis variações na solução ao longo do tempo de realização dos ensaios. Os resultados foram traçados e são mostrados nas Figuras A.7 e A.8.

Conforme pode ser observado, o envelhecimento da solução de querosene com 20% de parafina, e o seu repetido uso incluindo aquecimentos e resfriamentos, não alterou as suas propriedades no tempo dos testes realizados. Foi possí-

vel notar apenas um ligeiro aumento de sua viscosidade (cerca de 3%) inferior ao erro associado à medição realizada e que não é significativo para mudar os resultados das comparações com o modelo numérico.

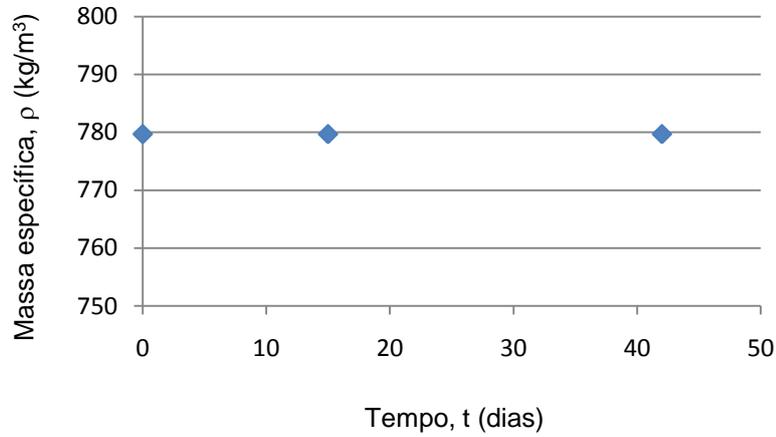


Figura A.7: Massa específica da solução de querosene com parafina a 20%.

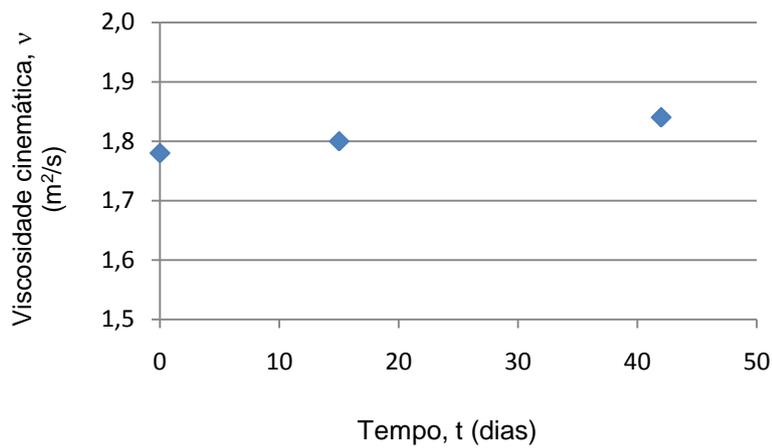


Figura A.8: Viscosidade cinemática da solução de querosene com parafina a 20%.

## B Apêndices

### B.1 Composição das Soluções de Parafina Utilizadas

Para simular o processo de deposição de parafina a partir do modelo entalpia-porosidade desenvolvido e comparar com os dados experimentais, a composição (distribuição das n-parafinas) e algumas propriedades das soluções de querosene com 20% e 15% de parafina empregadas nos testes deste trabalho e do trabalho de Yupa (2010) foram determinadas por serem necessárias como dados de entrada para o modelo entalpia-porosidade. As análises foram realizadas no Laboratório de Tecnologia de Elevação e Escoamento do Centro de Pesquisas da Petrobras. Para fins de comparação, foram avaliadas duas caracterizações distintas, uma considerando doze pseudocomponentes e outra apenas dois pseudocomponentes. As Tabelas B.1, B.2, B.3 e B.4 a seguir mostram os resultados obtidos.

Ressalta-se que foram apresentadas nos Capítulos 2 e 4 correlações para o cálculo de propriedades utilizadas no modelo numérico, como  $T_i^f$ ,  $\Delta H_i^f$ ,  $\Delta C_{p,i}$ ,  $v_{c,i}$  e  $k_{i,j}$ . Para a entalpia de fusão,  $\Delta H_i^f$ , e para o volume crítico molar,  $v_{c,i}$ , no entanto, foram empregues valores medidos experimentalmente, visto que as correlações disponíveis para estas propriedades apresentam uma boa concordância com os valores medidos para componentes leves (erro máximo de 0,07%), porém divergem dos valores para os componentes pesados em até 41,26%. Assim, estas propriedades foram medidas juntamente com outros dados de entrada apresentados nas tabelas a seguir através do ajuste à equação de estado cúbica de Peng-Robinson para os fluidos, considerando uma mistura binária e com 12 pseudocomponentes.

Tabela B.1: Composição da solução a 20% considerando doze pseudocomponentes.

Pseudocomponente	i	$x_i$ (%)	$M_i$ (g/mol)	$\rho_i$ (Kg/m <sup>3</sup> )	$T_{c,i}$ (K)	$P_{c,i}$ (10 <sup>5</sup> Pa)	$w_i$	$v_{c,i}$ (cm <sup>3</sup> /mol)	$\Delta H_i^f$ (J/mol)	$C_{1,i}$	$C_{2,i}$	$C_{3,i}$	$C_{4,i}$
C <sub>7</sub>	1	0,084	96,000	738,0	536,488	29,45	0,3374	475,55	9.558,9	-1,51E+01	5,94E-01	-2,01E-04	0,00E+00
C <sub>8</sub>	2	4,426	107,000	765,0	549,101	26,92	0,3743	487,84	12.051,6	-4,00E+00	6,09E-01	-2,36E-04	0,00E+00
C <sub>9</sub>	3	11,141	121,000	781,0	554,365	24,36	0,4205	529,18	15.229,6	7,98E-01	6,70E-01	-2,73E-04	0,00E+00
C <sub>10</sub>	4	15,747	134,000	792,0	556,167	22,48	0,4628	573,71	18.186,1	1,30E+00	7,43E-01	-3,04E-04	0,00E+00
C <sub>11</sub>	5	15,866	147,000	796,0	553,568	20,95	0,5007	627,06	21.147,9	3,11E+00	8,21E-01	-3,33E-04	0,00E+00
C <sub>12</sub>	6	15,032	161,000	810,0	554,932	19,62	0,5427	675,17	24.343,4	2,43E+00	8,99E-01	-3,65E-04	0,00E+00
C <sub>13</sub>	7	12,732	175,000	825,0	556,165	18,53	0,5837	724,05	27.545,0	1,04E+00	9,75E-01	-3,97E-04	0,00E+00
C <sub>14</sub>	8	8,925	190,000	836,0	554,327	17,56	0,6262	782,99	30.982,1	2,90E-01	1,06E+00	-4,31E-04	0,00E+00
C <sub>15</sub>	9	5,215	206,000	842,0	558,378	16,69	0,6701	852,15	34.656,1	7,26E-01	1,15E+00	-4,67E-04	0,00E+00
C <sub>16</sub> -C <sub>17</sub>	10	2,138	224,479	848,3	575,337	15,87	0,7190	934,15	55.000,0	1,25E+00	1,26E+00	-5,09E-04	0,00E+00
C <sub>18</sub> -C <sub>29</sub>	11	5,416	358,737	889,3	685,766	12,69	1,0043	1.577,18	75.000,0	8,45E+00	2,07E+00	-8,21E-04	0,00E+00
C <sub>30</sub> -C <sub>40</sub>	12	3,277	451,697	911,8	751,015	11,68	1,1169	2.027,81	80.000,0	1,18E+01	2,59E+00	-1,03E-03	0,00E+00

Tabela B.2: Composição da solução a 20% considerando dois pseudocomponentes.

Pseudocomponente	i	$x_i$ (%)	$M_i$ (g/mol)	$\rho_i$ (Kg/m <sup>3</sup> )	$T_{c,i}$ (K)	$P_{c,i}$ (10 <sup>5</sup> Pa)	$w_i$	$v_{c,i}$ (cm <sup>3</sup> /mol)	$\Delta H_i^f$ (J/mol)	$C_{1,i}$	$C_{2,i}$	$C_{3,i}$	$C_{4,i}$
C <sub>7</sub> -C <sub>17</sub>	1	91,306	155,196	806,0	555,327	20,68	0,5236	655,76	23.407,0	1,35E+00	8,27E-01	-3,36E-04	0,00E+00
C <sub>18</sub> -C <sub>40</sub>	2	8,693	393,780	897,8	710,363	12,31	1,0467	1.747,05	76.884,8	5,11E+00	1,72E+00	-6,88E-04	0,00E+00

Tabela B.3: Composição da solução a 15% considerando doze pseudocomponentes.

Pseudocomponente	i	$x_i$ (%)	$M_i$ (g/mol)	$\rho_i$ (Kg/m <sup>3</sup> )	$T_{c,i}$ (K)	$P_{c,i}$ (10 <sup>5</sup> Pa)	$w_i$	$v_{c,i}$ (cm <sup>3</sup> /mol)	$\Delta H_i^f$ (J/mol)	$C_{1,i}$	$C_{2,i}$	$C_{3,i}$	$C_{4,i}$
C <sub>7</sub>	1	0.087	96.000	738.0	536.488	29.45	0.3374	475.55	9,558.9	-1.51E+01	5.94E-01	-2.01E-04	0,00E+00
C <sub>8</sub>	2	4.575	107.000	765.0	549.101	26.92	0.3743	487.84	12,051.6	-4.00E+00	6.09E-01	-2.36E-04	0,00E+00
C <sub>9</sub>	3	11.515	121.000	781.0	554.365	24.36	0.4205	529.18	15,229.6	7.98E-01	6.70E-01	-2.73E-04	0,00E+00
C <sub>10</sub>	4	16.276	134.000	792.0	556.167	22.48	0.4628	573.71	18,186.1	1.30E+00	7.43E-01	-3.04E-04	0,00E+00
C <sub>11</sub>	5	16.399	147.000	796.0	535.891	20.95	0.5007	627.06	21,147.9	3.11E+00	8.21E-01	-3.33E-04	0,00E+00
C <sub>12</sub>	6	15.537	161.000	810.0	537.212	19.62	0.5427	675.17	24,343.4	2.43E+00	8.99E-01	-3.65E-04	0,00E+00
C <sub>13</sub>	7	13.160	175.000	825.0	538.405	18.53	0.5837	724.05	27,545.0	1.04E+00	9.75E-01	-3.97E-04	0,00E+00
C <sub>14</sub>	8	9.225	190.000	836.0	536.626	17.56	0.6262	782.99	30,982.1	2.90E-01	1.06E+00	-4.31E-04	0,00E+00
C <sub>15</sub>	9	5.390	206.000	842.0	540.548	16.69	0.6701	852.15	34,656.1	7.26E-01	1.15E+00	-4.67E-04	0,00E+00
C <sub>16</sub> -C <sub>17</sub>	10	1.547	224.479	848.3	575.337	15.87	0.7190	934.15	55,000.0	1.25E+00	1.26E+00	-5.09E-04	0,00E+00
C <sub>18</sub> -C <sub>29</sub>	11	3.919	358.737	889.3	685.766	12.69	1.0043	1,577.18	75,000.0	8.45E+00	2.07E+00	-8.21E-04	0,00E+00
C <sub>30</sub> -C <sub>40</sub>	12	2.371	451.697	911.8	751.015	11.68	1.1169	2,027.81	80,000.0	1.18E+01	2.59E+00	-1.03E-03	0,00E+00

Tabela B.4: Composição da solução a 15% considerando dois pseudocomponentes.

Pseudocomponente	i	$x_i$ (%)	$M_i$ (g/mol)	$\rho_i$ (Kg/m <sup>3</sup> )	$T_{c,i}$ (K)	$P_{c,i}$ (10 <sup>5</sup> Pa)	$w_i$	$v_{c,i}$ (cm <sup>3</sup> /mol)	$\Delta H_i^f$ (J/mol)	$C_{1,i}$	$C_{2,i}$	$C_{3,i}$	$C_{4,i}$
C <sub>7</sub> -C <sub>17</sub>	1	93.711	154.706	805.7	543.892	20.71	0.5223	653.79	23,183.5	1.35E+00	8.27E-01	-3.36E-04	0,00E+00
C <sub>18</sub> -C <sub>40</sub>	2	6.290	393.778	897.8	710.361	12.31	1.0467	1,747.04	76,884.7	5.11E+00	1.72E+00	-6.88E-04	0,00E+00

## B.2 Cálculo da Viscosidade Absoluta do Fluido Multicomponente

A viscosidade absoluta do fluido multicomponente foi calculada através da correlação de Lohrenz, Bray e Clark (Lohrenz et al., 1964) para fluidos multicomponentes de reservatórios, modificada por Al-Syabi et al. (2001). Nesta correlação, a viscosidade é encontrada através da massa específica reduzida. Segue o procedimento de cálculo.

A viscosidade é uma propriedade física intensiva descrita como uma função de pressão, temperatura e composição, ou seja:

$$\mu = F(P, T, x_1, x_2, \dots, x_{n-1}) \quad (\text{B.1})$$

onde  $P$ ,  $T$  e  $x_i$  são, respectivamente, a pressão, a temperatura e a composição molar do componente  $i$ , sendo  $\sum_{i=1}^n x_i = 1$ .

Para se determinar a viscosidade da mistura, deve-se primeiramente calcular a viscosidade à baixa pressão de cada componente puro,  $\mu_i^*$ , através de:

$$\mu_i^* \xi_i = 34 * 10^{-5} T_{r,i}^{0,94}, \quad T_{r,i} < 1,5 \quad (\text{B.2})$$

$$\mu_i^* \xi_i = 17,78 * 10^{-5} (4,58 T_{r,i} - 1,67), \quad T_{r,i} > 1,5 \quad (\text{B.3})$$

onde  $T_{r,i}$  é a temperatura reduzida do componente  $i$ , dada por:

$$T_{r,i} = \frac{T}{T_{c,i}} \quad (\text{B.4})$$

sendo  $T_{c,i}$  a temperatura crítica do componente  $i$  e  $T$  é a temperatura absoluta, ambas em K. O parâmetro  $\xi_i$  para cada componente na Eq. (B.3) é definido como:

$$\xi_i = \frac{T_{c,i}^{1/6}}{M_i^{1/2} P_{c,i}^{2/3}} \quad (\text{B.5})$$

onde  $P_{c,i}$  e  $M_i$  são a pressão crítica em atm e o peso molecular em g/mol do componente  $i$ , respectivamente. Deste modo, pode-se determinar a viscosidade à baixa pressão de cada componente puro,  $\mu_i^*$ .

A viscosidade do estado gasoso à mesma temperatura para a mistura é dada por:

$$\mu^* = \frac{\sum_{i=1}^n x_i \mu_i^* \sqrt{M_i}}{\sum_{i=1}^n x_i \sqrt{M_i}} \quad (\text{B.6})$$

Calculando-se  $\mu^*$ , pode-se obter a viscosidade absoluta  $\mu$ , em mPa.s, como uma função da massa específica reduzida  $\rho_r$ , da temperatura reduzida  $T_r$  e do peso molecular  $M_o$  da mistura através da seguinte expressão (G):

$$\begin{aligned} [(\mu - \mu^*)\xi + 10^{-4}]^{1/4} = G = \\ 0,094754 + 0,062016\rho_r - 0,0010273 T_r^{-2,0183} M_o^{0,44620} \rho_r^2 + \\ 0,00040403 T_r^{-2,4706} M_o^{0,19188} \rho_r^3 + \\ 0,000086159 T_r^{-1,1577} M_o^{0,58683} \rho_r^4 \end{aligned} \quad (\text{B.7})$$

onde:

$$T_r = \frac{T}{\sum_{i=1}^n x_i T_{c,i}} \quad (\text{B.8})$$

$$M_o = \sum_{i=1}^n x_i M_i \quad (\text{B.9})$$

Portanto:

$$\mu = \mu^* + \frac{G^4 - 10^{-4}}{\xi} \quad (\text{B.10})$$

O parâmetro  $\xi$  para a mistura na Eq. (B.10) é calculado da seguinte forma:

$$\xi = \frac{[\sum_{i=1}^n x_i T_{c,i}]^{1/6}}{[\sum_{i=1}^n x_i M_i]^{1/2} [\sum_{i=1}^n x_i P_{c,i}]^{2/3}} \quad (\text{B.11})$$

A massa específica reduzida  $\rho_r$  da mistura líquida na Eq. (B.7) é dada por:

$$\rho_r = \frac{\rho(P,T,x)}{\rho'_c} \quad (\text{B.12})$$

onde  $\rho$  é a massa específica em kg/m<sup>3</sup> da mistura com composição  $x$ , na pressão  $P$  e temperatura  $T$  e  $\rho'_c$  é a massa específica pseudoreduzida, calculada da seguinte forma:

$$\rho'_c = \frac{1}{V'_c} = \frac{1}{\sum_{i=1}^m (<C_{7+}) x_i V_{c,i} + x_{C_{7+}} V_{c,C_{7+}}} \quad (\text{B.13})$$

Na expressão anterior, a fração molar  $x_{C_{7+}}$  e o volume molar crítico  $v_{c,C_{7+}}$  em  $m^3/kg.mol$  dos componentes  $C_{7+}$  são dados por:

$$x_{C_{7+}} = \sum_{i=7}^n x_i \quad (B.14)$$

$$v_{c,C_{7+}} = 1,3468 + 9,4404 \cdot 10^{-4} M_{C_{7+}} - 1,72651 S_{C_{7+}} + 4,4083 \cdot 10^{-3} M_{C_{7+}} S_{C_{7+}} \quad (B.15)$$

onde  $M_{C_{7+}}$  e  $S_{C_{7+}}$  são o peso molecular médio das frações  $C_{7+}$  em  $kg/kgmol$  e a densidade adimensional da mistura, respectivamente, dados por:

$$M_{C_{7+}} = \frac{\sum_{i=7}^n x_i M_i}{x_{C_{7+}}} \quad (B.16)$$

$$S_{C_{7+}} = \frac{\rho(P,T,x)}{\rho_{ref}} \quad (B.17)$$

Neste trabalho, foi utilizada a massa específica de um óleo padrão como massa específica de referência,  $\rho_{ref}$ . Assim,  $\rho_{ref} = 960,0 \text{ kg/m}^3$ .