



Fabio Gaspar Santos Junior

**Modelo de Mistura líquido-sólido Unidimensional com
base Termodinâmica para prever Deposição de Parafina**

Dissertação de Mestrado

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica da PUC-Rio como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Mecânica.

Orientadora: Profa. Angela Ourivio Nieckele
Co-Orientador: Dr. Ivan Fernney Ibanez Aguilar

Rio de Janeiro

Outubro 2021



Fabio Gaspar Santos Junior

Modelo de Mistura líquido-sólido Unidimensional com base Termodinâmica para prever Deposição de Parafina

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora.

Profa. Angela Ourivio Nieckele

Orientadora

Departamento de Engenharia Mecânica – PUC-Rio

Dr. Ivan Fernney Ibanez Aguilar

Co-Orientador

Departamento de Engenharia Mecânica – PUC-Rio

Dr. Felipe Pereira Fleming

Petrobras

Prof. Luis Fernando A. Azevedo

Departamento de Engenharia Mecânica – PUC-Rio

Rio de Janeiro, 11 de Outubro de 2021

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização do autor, do orientador e da universidade.

Fabio Gaspar Santos Junior

Gradou-se em Engenharia Mecânica na Universidade Católica de Petrópolis no ano de 2019.

Ficha Catalográfica

Santos Junior, Fabio Gaspar

Modelo de mistura líquido-sólido unidimensional com base termodinâmica para prever deposição de parafina / Fabio Gaspar Santos Junior ; orientadora: Angela Ourivio Nieckele ; co-orientador: Ivan Fernney Ibanez Aguilar. – 2021.

130 f. : il. color. ; 30 cm

Dissertação (mestrado)–Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Mecânica, 2021.

Inclui bibliografia

1. Engenharia Mecânica - Teses. 2. Deposição de parafina. 3. Garantia de escoamento. 4. Simulação numérica 1D. 5. Modelo de mistura. 6. Modelo termodinâmico de múltiplas soluções sólidas. I. Nieckele, Angela Ourivio. II. Ibanez Aguilar, Ivan Fernney. III. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Engenharia Mecânica. IV. Título.

CDD: 621

Dedico este trabalho à minha mãe, Célia, e ao Michel que me mantiveram firme e me incentivaram durante o mestrado.

Agradecimentos

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento do Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001 e do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

À PUC-Rio pela oportunidade da realização deste trabalho.

À professora Angela O. Nieckele pela orientação ímpar e os inúmeros auxílios, independente da hora e do dia. Cheguei à universidade com pouco conhecimento de CFD e Mecânica dos Fluidos e hoje sou extremamente grato por todo conhecimento que ela me concedeu durante as várias reuniões e disciplinas, algo que nunca me será retirado.

Ao Ivan Ibanez pelo auxílio na orientação e auxílio na modelagem termodinâmica. Ele estava presente nos momentos que eu precisa de ajuda e quando não sabia mais como resolver alguma situação.

Ao professor Luis Fernando Azevedo e ao Felipe Fleming pela proposta do estudo deste trabalho.

Ao professor Frederico Tavares, da COPPE, pelas aulas de termodinâmica e ao Vinicius da Silva pelo auxílio com o modelo termodinâmico, que foram muito úteis no trabalho.

Ao Paulo Cândido pelas inúmeras ajudas ao longo da minha caminhada do mestrado e ao Enrico Peroco, Bruno Jorge e Tammy Itimura pelas ajudas e conversas durante o período das disciplinas.

À minha mãe Célia e aos meus avós por ter me auxiliado durante este período da pandemia para que eu pudesse concluir minha formação acadêmica.

Ao Michel Mouawad por toda paciência, ouvidos e ajuda nos momentos em que mais precisei.

À Bruna Campos e Matheus Andrade pelas inúmeras ajudas durante toda esta caminhada.

Resumo

Santos Jr., Fabio Gaspar, Nieckele, Angela Ourivio (orientadora), Ibanez Aguilar, Ivan Fernney (co-orientador). **Modelo de Mistura líquido-sólido Unidimensional com base Termodinâmica para prever Deposição de Parafina**. Rio de Janeiro, 2021. 130p. Dissertação de Mestrado – Departamento de Engenharia Mecânica, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

A deposição de parafina é um dos principais problemas quando se trata de garantia de escoamento. O fluido que sai quente dos reservatórios é transportado por dutos que trocam calor com o ambiente frio. Quando o fluido atinge temperaturas abaixo da TIAC (Temperatura Inicial de Aparecimento de Cristais), partículas de sólido se precipitam. Isto causa não só aumento da viscosidade, mas também a formação de depósito nas paredes dos dutos, diminuindo a seção livre de escoamento e conseqüentemente a produção, ou até mesmo obstruindo totalmente o duto, resultando em um grande esforço de manutenção e causando grandes perdas de capital. Este problema é bastante recorrente, sendo assim, prever a deposição da parafina é crucial para projetos e operações de dutos, sendo preciso desenvolver modelos numéricos que forneçam resultados de forma acurada e eficiente. Considerando que os dutos são muito longos, o presente trabalho propõe um modelo hidrodinâmico unidimensional, com um modelo bidimensional de transferência de calor obtido através de um processo de marcha ao longo do duto. Todas as propriedades e fração volumétrica de sólido são determinadas em função da composição do fluido, pressão e temperatura, a partir de interpolações de tabelas criadas com um modelo termodinâmico em uma etapa de pré-processamento. O modelo considera a existência de depósito na parede do duto quando a fração de volume de sólido é igual ou maior do que 2 %. A modelagem proposta foi avaliada em diferentes situações, em escala laboratorial e de campo, apresentando dados de temperatura, pressão e espessura do depósito com concordância razoável com dados da literatura, mostrando que a modelagem implementada reproduz satisfatoriamente o comportamento físico do fenômeno de deposição de parafina.

Palavras-chave:

Deposição de parafina; Garantia de escoamento; Simulação numérica 1D; Modelo de mistura; Modelo termodinâmico de Múltiplas Soluções Sólidas.

Abstract

Santos Jr., Fabio Gaspar, Nieckele, Angela Ourivio (Advisor), Ibanez Aguilar, Ivan Fernney. (Co-advisor). **Thermodynamic-based, One-dimensional liquid-solid Mixture Model to predict Wax Deposition.** Rio de Janeiro, 2021. 130p. Dissertação de Mestrado – Departamento de Engenharia Mecânica, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Wax deposition is one of the main problems when it comes to flow assurance. The hot fluid which leaves the reservoirs is transported by pipelines that exchange heat with the cold environment. Solid particles precipitate when the fluid reaches temperatures below the WAT (Wax Appearance Temperature). It causes not only an increase in viscosity, but also the formation of deposits on the pipe walls, reducing the cross-flow area and the production, or even totally obstructing the pipe, resulting in a significant maintenance effort and causing large capital losses. This problem is quite recurrent, therefore, predicting of wax deposition is crucial for pipeline projects and operations, and it is necessary to develop numerical models that provide accurate and efficient results. Considering that pipelines are very long, the present work proposes a one-dimensional hydrodynamic model with a two-dimensional heat transfer model being obtained through a marching process along the pipeline. All properties and solid volumetric fraction are determined as a function of fluid composition, pressure and temperature, from tables interpolation created with a thermodynamic model in a pre-processing step. The model considers the deposit existence on the pipe wall when the solid volume fraction is equal to or greater than 2 %. The proposed model was evaluated in different situations, in a laboratory and field scale, presenting temperature, pressure and deposit thickness data in reasonable agreement with literature data, showing that the implemented model reproduces satisfactorily the physical behavior of the wax deposition phenomenon.

Keywords:

Wax deposition; Flow assurance; 1D numerical simulation; Mixture model; Multiple Solid Solution thermodynamic model.

Sumário

1. Introdução.....	17
1.1. Objetivo	19
1.2. Organização do Manuscrito.....	19
2. Revisão Bibliográfica.....	20
2.1. Mecanismos de Deposição.....	20
2.1.1. Difusão molecular	22
2.1.2. Dispersão por cisalhamento.....	23
2.1.3. Difusão Browniana	24
2.1.4. Transferência de calor.....	25
2.1.5. Comportamento reológico	26
2.2. Envelhecimento do Depósito	27
2.3. Modelos Termodinâmicos.....	28
2.4. Modelos de Deposição	30
2.5. Conclusões	33
3. Modelagem Matemática.....	35
3.1. Configurações de interesse	36
3.2. Definições de Variáveis de Mistura Multicomponente	37
3.3. Modelo de Mistura	39
3.3.1. Conservação de massa.....	40
3.3.2. Conservação de quantidade de movimento linear	41
3.3.3. Conservação de energia	42
3.3.4. Condições de contorno	45
3.4. Modelo Termodinâmico	48
3.4.1. Equação de Peng-Robinson	48
3.4.2. Cálculo Flash	50
3.5. Propriedades.....	51
3.5.1. Densidade.....	52
3.5.2. Condutividade térmica.....	53
3.5.3. Entalpia.....	53
3.5.4. Capacidade térmica a pressão constante.....	56
3.5.5. Viscosidade	58
4. Modelagem Numérica	61
4.1. Malha.....	62
4.2. Velocidade.....	63

4.3.	Pressão	64
4.4.	Temperatura.....	64
4.5.	Interpolação Termodinâmica	66
4.6.	Procedimento de solução	67
5.	Resultados.....	69
5.1.	Caso 1: Escoamento laminar em duto anular de laboratório.....	69
5.1.1.	Definição de malha e passo de tempo.....	72
5.1.2.	Modelo proposto.....	74
5.1.3.	Comparações com a literatura	77
5.1.4.	Avaliação de simplificações na equação da energia.....	84
5.2.	Caso 2: Escoamento laminar em duto circular de laboratório	85
5.2.1.	Comparações com a literatura	90
5.3.	Caso 3: Escoamento turbulento em campo real	96
5.3.1.	Definição da malha.....	102
5.3.2.	Variação espacial	105
5.3.3.	Comparação com a literatura	107
6.	Comentários Finais	111
	Bibliografia	113
	Apêndice.....	120
	A. Validação	120
	A.1. Escoamento termicamente desenvolvido	120
	A.2. Regime transiente.....	122
	A.3. Elevação	125
	B. Propriedades termodinâmicas de referência	129

Lista de tabelas

Tabela 3.1 – Parâmetros geométricos das configurações de interesse	37
Tabela 3.2 – Perfil de velocidade	40
Tabela 3.3 – Condição de contorno térmica na direção radial	46
Tabela 5.1 – Geometria e condições de contorno.....	71
Tabela 5.2 – Composição do fluido do caso de escoamento laminar e duto anular.....	71
Tabela 5.3 – Composição molar de n-C19 + presentes no óleo analisado por Kang et al. (2019).....	87
Tabela 5.4 – Composição mássica do fluido utilizado para o caso 2.	87
Tabela 5.5 – Composição mássica normalizada dos hidrocarbonetos e dos n-alcanos presente na mistura de Singh et al. (2011).	99
Tabela 5.6 – Fração mássica da composição utilizada na “Mistura A”, “Mistura B” e “Mistura C”	101

Lista de figuras

Figura 1.1: Linha de Petróleo quase totalmente bloqueada por depósito de parafina, fonte: NTNU, 2011.	18
Figura 2.1: Propostas de mecanismos de deposição de parafina na direção radial, fonte: Merino-Garcia et al. (2007).....	21
Figura 2.2: Modelo de solução sólida (Won, 1986).	29
Figura 2.3: Modelo de Multi-Sólido (Lira-Galeana et al., 1996).	29
Figura 2.4: Modelo de Múltiplas Soluções Sólidas.	30
Figura 3.1: Formação de espessura de depósito.	36
Figura 4.1: Fluxo nas faces.	61
Figura 4.2: Volume de controle finito.	62
Figura 4.3: Malha axial.	62
Figura 4.4: Detalhe da malha com depósito (duto circular).	63
Figura 4.5: Balanço de energia para um volume de controle 2D.....	65
Figura 4.6: Interpolação para pressão.....	67
Figura 4.7: Interpolação da temperatura.	67
Figura 4.8: Procedimento de solução.....	68
Figura 5.1: Representação esquemática do duto anular da seção de teste, fonte: Veiga (2017).	70
Figura 5.2: Influência do passo de tempo na velocidade média V e pressão em (a) $z/L=0,25$ e (b) $z/L=0,75$	73
Figura 5.3: Influência do passo de tempo na temperatura em $r = (rex - R)^2$ (a) $z/L=0,25$ e (b) $z/L=0,75$	73
Figura 5.4: Influência do passo de tempo na espessura média do depósito.	73
Figura 5.5: Perfil radial de velocidade, temperatura e fração de sólido em $zL=0,25$; 0,50 e 0,75 para $t = 60$ s	75
Figura 5.6: Perfil radial de velocidade, temperatura e fração de sólido em $zL=0,25$; 0,50 e 0,75 para $t = 60, 300, 600$ e 3600 s.....	76
Figura 5.7: Perfil radial de temperatura ($^{\circ}\text{C}$), velocidade (m/s) e fração de volume de sólido em $z/L = 0,75$ ao longo do tempo.	77
Figura 5.8: Comparação numérico versus experimental (Veiga et al., 2020) da evolução axial e temporal da espessura do depósito para $Re = 650$	78
Figura 5.9: Evolução axial e temporal da espessura do depósito ao longo do duto. Nomenclatura: “num” – presente modelo; “exp.” dados experimentais de Veiga et al. (2020) e “num. 2D” – modelo 2D de Azevedo et al. (2020).	79

Figura 5.10: Perfil de velocidade (m/s), temperatura (°C) e fração de volume de sólido para $z/L = 0,75$, em comparação entre 1D que é o atual modelo e 2D (Azevedo et al., 2020).	80
Figura 5.11: Comparação do perfil radial de temperatura em $z/L = 0,75$, modelos 1D e 2D (Azevedo et al., 2020) e experimental (Veiga et al., 2020).	81
Figura 5.12: Comparação numérico versus experimental (Veiga et al., 2020) da evolução axial e temporal da espessura do depósito para $Re = 1370$	82
Figura 5.13: Comparação do perfil de espessura de depósito numérico e experimental (Veiga et al., 2020) ao longo da direção axial para 1 hora para dois números de Reynolds.	83
Figura 5.14: Comparação do fluxo de calor dado por Fourier e o fluxo de calor proporcional ao fluxo de massa.....	84
Figura 5.15: Influência do termo difusivo das espécies no fluxo de calor e o termo de compressibilidade térmica do fluido, na espessura depósito ao longo do duto em 300 s.	85
Figura 5.16: Esquema do escoamento de laboratório utilizado e fornecido por Kang et al. (2019).	86
Figura 5.17: Composição molar dos componentes parafínicos presentes no óleo fornecido por Kang et al. (2019).	86
Figura 5.18: Comparação da fração de volume de sólido da mistura para duas pressões.	88
Figura 5.19: Comparação do perfil de temperatura de mistura com a solução numérica para o modelo atual e os dados experimentais fornecidos por Kang et al. (2019).	91
Figura 5.20: Perfil axial de temperatura de mistura, para diferentes instantes de tempo.	92
Figura 5.21: Espessura de depósito formado em 80 segundos.	92
Figura 5.22: Perfil radial de temperatura para 80 segundos.	92
Figura 5.23: Comparação do perfil de temperatura de mistura do modelo atual com a referência para 2 horas. (Kang et al., 2019)	94
Figura 5.24: Perfil de espessura de depósito adimensional do presente modelo ao longo da direção radial para 2 horas.....	94
Figura 5.25: Perfil de espessura de depósito adimensionalizado com o raio da tubulação para dados fornecidos por Kang et al. (2019) para 2 horas.	94
Figura 5.26: Comparação do perfil de pressão do modelo atual com Kang et al. (2019) em 2 horas.	95
Figura 5.27: Perfil radial de velocidade (a), temperatura (b) e fração de volume de sólido(c) para 2 horas obtido com o modelo atual.....	95
Figura 5.28: Ilustração do caso real fornecida por Singh et al. (2011).	96
Figura 5.29: Dados de operação fornecidos em Singh et al. (2011).	97
Figura 5.30: Composição mássica do fluido utilizado fornecido por Singh et al. (2011)..	98

Figura 5.31: Comparação da fração mássica presente na mistura fornecida por Singh et al. (2011) e o modelo de múltiplas soluções sólidas para as misturas A, B e C.....	102
Figura 5.32: Comparação das malhas na direção axial, ilustrando (a) uma pressão de referência, (b) temperatura de mistura e (c) a espessura ao longo da direção axial para o caso 3.....	103
Figura 5.33: Comparação da malha na direção radial para o caso 2, após 2 dias do início do processo de deposição.	104
Figura 5.34: Comparação do passo de tempo para obtenção da queda de pressão para o caso 2.....	105
Figura 5.35: Distribuições referentes a “Mistura B” do atual modelo após 7 dias de deposição de (a) raio livre ao escoamento, (b) velocidade (c), temperatura e (d) fração de sólido.....	106
Figura 5.36: Comparação da espessura adimensional (a) e queda de pressão (b) ao longo do tempo entre o modelo atual e dados disponíveis em Singh et al. 2011.....	109
Figura 5.37: Temperatura de mistura, da interface e da parede na saída da tubulação expresso em função do tempo.	109
Figura 5.38: Temperatura de mistura e temperatura da parede para 3 instantes de tempo distintos.	109
Figura A.1: Perfil de temperatura adimensional para escoamento desenvolvido.	122
Figura A.2: Perfil de temperatura de mistura variando ao longo da direção axial.	122
Figura A.3: Comparação do perfil de temperatura de mistura ao longo da tubulação do modelo atual simplificado (MS) com o PigSim utilizando propriedades constantes.	124
Figura A.4: Comparação do perfil de temperatura de mistura ao longo da tubulação do modelo atual com o PigSim para propriedades variáveis.....	125
Figura A.5: Elevação proposta para validação do programa.....	125
Figura A.6: Comparação de Velocidade (a) e Pressão(b) do modelo atual com o programa PigSim com variação de elevação.	128
Figura A.7: Comparação do perfil de Temperatura de mistura ao longo de toda a tubulação do modelo atual com o PigSim com variação de elevação.....	128

Lista de Símbolos

A – Área

A_t – Área livre para escoamento

B_j – Fração mássica da fase j

c – Fração mássica na mistura

c_p – Capacidade calorífica à Pressão constante

D – Diâmetro

D_{ex} – Diâmetro externo do duto anular

E – Leste

f – Fator de atrito

\hat{f} – Fugacidade

f^o – Fugacidade do componente puro

g – Gravidade

h – Entalpia

h_e – Coeficiente de transferência de calor por convecção

l – Ponto nodal

i_f – Coordenada i da face do volume de controle

J – Fluxo de um volume de controle

j_f – Coordenada j da face do volume de controle

k – Condutividade térmica

L – Comprimento do duto na direção axial

MM – Massa molar

m – massa da espécie

\dot{m} – Vazão mássica

N – Norte

N_c – Número de componentes da mistura

\bar{P} – Pressão

P – Ponto do volume de controle

r – Direção radial

R – Raio do duto
 RR – Razão de raios do duto anular
 Re – Número adimensional de Reynolds
 Pr – Número adimensional de Prandtl
 S – Sul
 S_j – Fração de volume da fase j
 T – Temperatura
 T_c – Temperatura crítica
 t – Tempo
 Ug – Coeficiente global de troca de calor
 V_z – Velocidade
 \bar{V} – Velocidade média
 V_c – Volume crítico
 W – Oeste
 x – Composição molar
 Z – Fator de compressibilidades
 z – Direção axial do escoamento

Lista de símbolos gregos

α_{malha} – Fator de ajuste de malha
 δ – Espessura do depósito
 ϵ – Rugosidade do duto
 β – Coeficiente de expansão térmica
 ω – Fator acêntrico
 ϕ – Propriedade geral
 $\overline{\phi_m}$ – Propriedade média da mistura
 ρ – Densidade
 τ_w – Tensão na parede
 \forall_T – Volume total da mistura
 φ – Coeficiente de fugacidade
 \wp_m – Perímetro molhado
 \wp_{aq} – Perímetro aquecido

μ – Viscosidade

χ_j – Fração molar da fase j

Subscritos

i – Componentes da mistura

j – Fase

l – Líquido

m – Mistura

s – Sólido

T – Total

1. Introdução

Com o passar dos anos, formaram-se no solo camadas de material orgânico e altas pressões foram exercidas sobre este material depositado. O petróleo é uma mistura oleosa formada por uma parte específica deste material orgânico que ficou depositado. Ele é uma importante fonte de energia e muito utilizado na indústria para diversas aplicações, com seus derivados podendo ser encontrados em plásticos, tintas, corantes, produtos farmacêuticos e dentre outros.

Sabendo de toda a importância do Petróleo para a economia atual, os problemas que surgem no caminho precisam ser entendidos e solucionados. A retirada do óleo dos reservatórios, que contém altas pressões e altas temperaturas, é realizada com longas tubulações até às plataformas na superfície do mar (produção *off-shore*) ou na superfície terrestre (produção *on-shore*). No trajeto do petróleo do reservatório até a plataforma, ocorre perda de pressão e perda de calor do fluido para o ambiente. Com a existência de um gradiente de temperatura no fluido, partículas sólidas surgem nos locais onde a mistura líquida esteja com temperaturas abaixo de um certo valor (WAT – *Wax Appearing Temperature* ou TIAC – Temperatura de Aparecimento de Cristais), isto é, começa-se a formar parafina no fluido. À medida que os anos avançaram, a busca por reservatórios de petróleo se intensificou e foi se deslocando para o alto mar, atingindo cada vez mais profundidades maiores e ambiente com temperaturas mais baixas. Com isto, o problema se intensifica e esta formação pode se tornar uma enorme dificuldade para a indústria do Petróleo, logo, é importante entender quando isto ocorre.

Singh *et al.* (2000) descreve que os hidrocarbonetos de uma mistura quente ao ser resfriada podem atingir a Temperatura Inicial de Aparecimento de Cristais e, com isto, sair de solução, precipitando na forma de cristal de parafina. A presença desses cristais pode alterar a viscosidade do fluido, podendo também formar um depósito na tubulação por onde o fluido escoar, reduzindo a vazão ou forçando a diminuição da produção, portanto, é de extrema importância garantir o escoamento. A Figura 1.1 ilustra uma situação de depósito de parafina que quase obstrui por completo a seção transversal do duto.

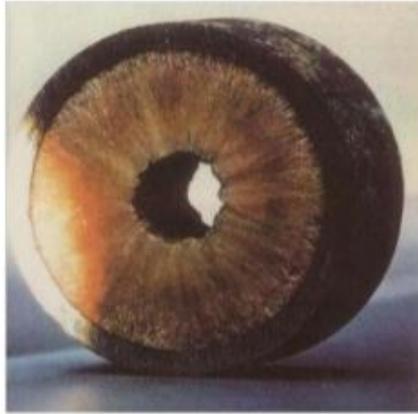


Figura 1.1: Linha de Petróleo quase totalmente bloqueada por depósito de parafina, fonte: NTNU, 2011.

Na indústria são utilizados alguns métodos para lidar com este problema, como, por exemplo, a utilização de “PIGs” para limpar a tubulação (Azevedo *et al.*, 1996; Nieckele *et al.*, 2001), utilização de isolamento (Sousa *et al.*, 2019) ou aplicação de inibidores químicos (Anisuzzaman *et al.*, 2017). A decisão de como mitigar o problema envolve diretamente o projeto e operação das linhas de produção. Por exemplo, se for esperado que ocorra formação de depósitos de parafina e a opção for isolar a linha, é preciso determinar o campo de temperatura para verificar onde ocorre a deposição e, assim, isolar a linha. Se a opção for utilizar “PIGs”, é necessário planejar pontos de entradas e de saídas de “PIGs” da tubulação, assim como planejar a frequência de passagem dos “PIGs” durante o período de operação das linhas, de acordo com taxa de deposição (Zheng *et al.*, 2013). O mesmo é verdade no caso de uso de inibidores químicos.

Estes métodos aumentam o custo de projeto e da produção, principalmente conforme a profundidade de exploração no mar aumenta. Então, surge a necessidade de programas que consigam prever a deposição de parafina, para auxiliar no projeto, assim como na operação das linhas de produção, e para isso torna-se necessário a utilização de um modelo de previsão do depósito, criando uma demanda por modelos precisos, simples, rápidos e robustos.

Devido à necessidade de prever a formação, diversos trabalhos da literatura (Singh *et al.*, 2000; Azevedo & Teixeira, 2003; Mehrotra *et al.*, 2020; Veiga *et al.*, 2020) vêm, ao longo dos anos, se esforçando para identificar e compreender quais são os mecanismos dominantes neste fenômeno. A identificação destes mecanismos visa minimizar as incertezas associadas aos modelos matemáticos de previsão de deposição de parafina. Para aplicação destes modelos no campo, como as

tubulações são extremamente longas, simulações unidimensionais se mostram como a melhor alternativa viável pois, além de gerar resultados mais baratos, fornecem dados mais rápidos e de forma simples.

1.1. Objetivo

O principal objetivo do presente trabalho consiste em contribuir para a melhoria da capacidade de garantia de escoamento. Propõe-se um novo modelo hidrodinâmico unidimensional acoplado a um modelo bidimensional simplificado de transferência de calor para prever a deposição de parafina em longos dutos, adequado para dutos de campo, com cálculos termodinâmicos com precisão.

O modelo de deposição é baseado no conceito de que o depósito é formado quando a fração de volume de sólido encontra-se acima de 2 %. A determinação da concentração de sólidos que saem de solução, é obtida utilizando um modelo termodinâmico de múltiplas soluções sólidas, em função da pressão, temperatura e composição do fluido. A determinação do campo de velocidade e pressão é obtida utilizando modelagem unidimensional, enquanto a temperatura é determinada por uma formulação bidimensional, obtida marchando ao longo do domínio.

1.2. Organização do Manuscrito

O atual trabalho é dividido em 6 capítulos, incluindo esta introdução. O capítulo 2 apresenta uma revisão da literatura discutindo sobre os mecanismos dominantes na formação do depósito e alguns modelos que auxiliam na predição do depósito de parafina.

No capítulo 3, é descrita a modelagem matemática e física proposta neste trabalho para prever a formação de depósitos de parafina. Seguindo, o capítulo 4 descreve a modelagem numérica das equações apresentadas no capítulo anterior, detalhando a discretização numérica e procedimento de solução das equações governantes.

No capítulo 5, são analisados e discutidos resultados de alguns casos estudados. Por fim, no capítulo 6 apresenta a conclusão e as recomendações para trabalhos futuros. Além disso, há um Apêndice contendo validações do modelo proposto.

2. Revisão Bibliográfica

Devido à alta relevância do presente tema de deposição de parafina para a garantia de escoamento na indústria do petróleo, o número de trabalhos publicados nesta área vem aumentando significativamente. Os trabalhos disponíveis empregam diferentes mecanismos para prever a deposição de parafina, assim como diferentes modelos, com variados graus de complexibilidade. Neste capítulo, os trabalhos considerados mais relevantes relacionados à deposição de parafina são apresentados, assim como modelos termodinâmicos capazes de prever a formação de partículas sólidas a partir de uma mistura líquida de hidrocarbonetos.

2.1. Mecanismos de Deposição

Singh *et al.* (2000) discutem sobre a física da deposição e comentam que a solubilidade da parafina é uma forte função da temperatura. Sendo isto um fato, pode-se afirmar que ao ocorrer uma variação de temperatura, haverá uma variação da solubilidade da mistura se a temperatura estiver abaixo da TIAC e, assim, os cristais da mistura saem da solução líquida, se separam, podendo se acumular, e depositam nas paredes dos dutos. Os cristais formados apresentam formas diferenciadas e aprisionam uma quantidade da fase líquida ao se juntarem, formando um meio poroso. Além disto, existe uma forte interação molecular entre os cristais de parafina, formando uma rede desses cristais e gerando deposição com cristais solidificados (Singh *et al.*, 2000).

Azevedo & Teixeira (2003) apresentam uma revisão crítica da literatura dos principais modelos de deposição de parafina. Ressaltam que apesar da difusão molecular ser considerada como o principal mecanismo de deposição, não há consenso na literatura disponível, nem evidências experimentais suficientes para apoiar esta hipótese, havendo a necessidade de avaliar outros mecanismos com maiores detalhes como, por exemplo, a difusão Browniana.

Merino-Garcia *et al.* (2007) também apresentam uma revisão crítica sobre a possibilidade dos diversos mecanismos de deposição (Figura 2.1) como difusão

molecular, difusão Browniana, difusão de Soret, termoforesis, turboforesis, dispersão por cisalhamento, sustentação de Saffman e descamação. Discutem também que a deposição por efeitos gravitacionais pode ser desprezada, pois o efeito da diferença das densidades das fases sólida e líquida é muito pequeno para influenciar na deposição. Esta conclusão já havia sido apresentada em Burger *et al.* (1981) ao investigarem a formação de depósitos utilizando diferentes inclinações da tubulação.

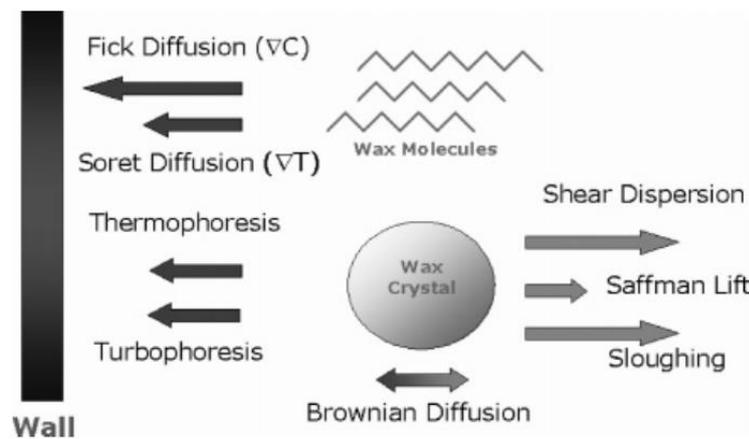


Figura 2.1: Propostas de mecanismos de deposição de parafina na direção radial, fonte: Merino-Garcia *et al.* (2007).

Dentre os mecanismos citados por Merino-Garcia *et al.* (2007), a difusão de Soret não tem sido muito estudada. Recentemente, Ragunathan *et al.* (2020) ao realizar uma revisão da literatura com relação aos mecanismos de deposição, mencionam que a difusão de Soret não é relevante, e comentam que este fenômeno não é muito compreendido. Mencionam ainda que, para a maioria dos pesquisadores, a difusão molecular é o mecanismo dominante.

Cabanillas *et al.* (2016) desenvolveram um estudo experimental com a presença de cristais de parafina no escoamento, ao analisar um escoamento com temperatura abaixo da TIAC. Diferentes condições de fluxo de calor foram impostas e demonstram que não existe depósito na presença de fluxo de calor com a parede mais quente do que o fluido (fluxo de calor entrando no duto) ou nulo. A partir das visualizações experimentais, os autores mostram os cristais de parafina se aglomerando, desacelerando e sendo incorporados no depósito, indicando que a difusão não pode ser o único mecanismo de deposição a ser considerado.

Diversos trabalhos mencionam que o fenômeno de deposição é governado pela transferência de calor, enquanto outros atribuem a influência de características

reológicas na formação do depósito. Discute-se a seguir alguns dos mecanismos que podem causar a deposição.

2.1.1. Difusão molecular

A maioria dos trabalhos na literatura consideram como principal mecanismo de deposição, o fluxo de massa difusivo das diferentes espécies que formam os hidrocarbonetos. Um dos primeiros trabalhos que merece destaque é o de Burger *et al.* (1981), o qual tem sido referência para trabalhos que analisam o mecanismo de difusão. Burger *et al.* (1981) apresentam a difusão molecular, dispersão por cisalhamento e difusão Browniana como principais mecanismos presentes na deposição para escoamentos de óleos com altas temperaturas, e concluem como dominante o fenômeno de difusão molecular. Os autores discutem que conforme a temperatura diminui, ocorre resfriamento do óleo em contato com a parede, o qual pode atingir a TIAC, causando a formação de partículas sólidas. A presença de uma diferença de concentração parafínica, resulta em um gradiente difusivo em direção a parede, levando à formação de depósitos na parede da tubulação. Holder & Winkler (1965) definiram como depósito a região da mistura com concentração de volume sólido igual ou superior a 2%.

Brown *et al.* (1993) apresentam uma breve discussão sobre alguns mecanismos de deposição, mas destacam como principal a deposição por difusão molecular. Singh *et al.* (1999) também destacam a difusão molecular como mecanismo dominante, e utilizam o critério de 2% de volume de sólido na mistura para determinar a espessura do depósito próximo à parede. Singh *et al.* (2000) analisam três mecanismos de difusão (molecular, cisalhamento e Browniana) presentes no fenômeno de deposição. Analisam também deposição por efeitos da gravidade e concluem que o mecanismo de difusão molecular é o principal mecanismo.

Huang *et al.* (2011) também consideram a difusão molecular como o principal mecanismo de deposição de parafina e propõem um modelo numérico para prever a deposição, validando-o com dados experimentais disponíveis na literatura. Eskin *et al.* (2014) desenvolveram um modelo baseado em difusão molecular, utilizando equações simplificadas, para prever deposição de parafina.

Quan *et al.* (2016) realizaram um estudo experimental com um óleo

parafínico chinês verificando que, ao diminuir a temperatura do fluido, ocorre uma diminuição da difusão dos componentes mais pesados e um aumento da massa depositada.

Rittirong *et al.* (2017) desenvolveram um trabalho experimental analisando deposição com fluido bifásico e com seus resultados confirmaram dominância da difusão molecular no processo de deposição. Adeyanju & Oyekunle (2019) fizeram um estudo de emulsões de óleo com água em ambiente submarino, ressaltando a importância da difusão molecular no processo de deposição.

Bai *et al.* (2019), ao estudarem diferentes revestimentos de tubulação para inibir a formação da parafina, destacam o mecanismo de difusão molecular como dominante na presença de temperaturas extremamente baixas.

Sun *et al.* (2020) investigaram experimentalmente a formação do depósito de parafinas em tubulações isoladas termicamente. Observaram, em seu estudo, que a espessura do depósito é função da vazão e que ocorre uma grande quantidade na região da entrada e diminui ao longo da tubulação.

2.1.2. Dispersão por cisalhamento

Brown *et al.* (1993) realizaram medições experimentais de campo para analisar a influência da dispersão por cisalhamento, e concluíram que este mecanismo não é tão significativo quando comparado com os outros.

O mecanismo de dispersão por cisalhamento influencia na taxa de deposição atuando na direção contrária à parede, podendo impactar na remoção da parafina, conforme mencionado por Azevedo & Teixeira (2003). Merino-Garcia *et al.* (2007) reforçam esse argumento, mencionando que as tensões de cisalhamento deslocam os sólidos para longe da parede (Figura 2.1). A importância do efeito de cisalhamento para a remoção da parafina também foi discutida por Eskin *et al.* (2014).

Todi & Deo (2006) fizeram uma análise experimental considerando os mecanismos como dispersão por cisalhamento e difusão Browniana, e indicaram o cisalhamento como mais importante entre os dois.

Singh *et al.* (2017) realizaram um estudo experimental de um escoamento em regime turbulento e mencionam que deve ser levado em consideração a influência do efeito de cisalhamento nos casos turbulentos e ressalta a falta de dados nos

trabalhos anteriores na literatura para comparações. Bai *et al.* (2019) também mencionam a importância do mecanismo de dispersão por cisalhamento em fluxos turbulentos.

Van Der Geest *et al.* (2018) realizam um estudo experimental utilizando o petróleo bruto brasileiro e atribuíram a baixa taxa de crescimento do depósito à existência do cisalhamento, levando as partículas para a direção com menor taxa de cisalhamento (no centro da tubulação), reduzindo a taxa de deposição, porém indicam que mais estudos precisam ser realizados para comprovar a hipótese. O fluxo contrário de partículas suspensas no fluido devido ao cisalhamento também é discutido por Ehsani & Mehrotra (2019).

Kang *et al.* (2019) desenvolveram um estudo numérico e experimental laminar e monofásico no qual consideram os mecanismos de difusão molecular e dispersão de cisalhamento, e comentam que o depósito diminui com o aumento da vazão.

Recentemente, Ragunathan *et al.* (2020) ressaltaram a importância do mecanismo de dispersão por cisalhamento na formação de depósitos em escoamentos turbulentos, e constatam que há poucos trabalhos sobre isto.

2.1.3. Difusão Browniana

Há uma movimentação rápida das partículas no óleo ao ocorrer um gradiente de temperatura, provocando choques entre elas, ou seja, há uma difusão Browniana, bem semelhante à difusão molecular (Burger *et al.*, 1981).

Devido à energia interna das partículas ser função da temperatura, há um movimento das moléculas que saem de solução e se chocam com outras que também estão em movimento. Essa movimentação provoca um gradiente de concentração das partículas fora de solução. De acordo com Azevedo & Teixeira (2003), devido à existência de um pico do perfil de concentração na região da subcamada laminar, perto da parede, para fluxo turbulento a difusão Browniana pode ser um mecanismo relevante no processo de deposição.

Para Todi & Deo (2006), a difusão Browniana tem o papel de causar uma dispersão uniforme na tubulação em que o fluido escoar. Este mecanismo compete com a dispersão por cisalhamento.

Van Der Geest *et al.* (2018) observaram experimentalmente um tempo maior

para surgimento de depósito quando a temperatura estava mais próxima da TIAC e atribuíram este fato a difusão Browniana. Os autores mencionam que o coeficiente de difusão Browniana aumenta quando há um aumento da taxa do cisalhamento do fluido. Além disso, pode-se verificar que para maiores números de Reynolds para o mesmo fluido, a espessura do depósito foi menor.

Ehsani & Mehrotra (2019), explicam que a difusão Browniana ocorre quando há uma concentração de moléculas de sólidos parafínicos e como estes possuem uma densidade diferente da fase líquida pode ocorrer a deposição. O mecanismo ocorre por conta do movimento das partículas devido à temperatura do ambiente ser menor do que a TIAC, mas seu fluxo é dado longe da parede, portanto, é um mecanismo que não influencia de maneira relevante na deposição (Ragunathan *et al.*, 2020).

2.1.4. Transferência de calor

Durante os últimos anos o grupo de pesquisa de Mehrotra, da Universidade de Calgary, vem investindo na ideia de que o fenômeno de transferência de calor é o mais importante no processo de deposição. Sendo a temperatura do ambiente em que o duto se encontra mais baixa do que a temperatura do fluido, tende a existir um equilíbrio do fluxo de calor entre o fluido, o depósito e a parede. Mehrotra *et al.* (2020) discutem que a difusão molecular baseada na Lei de Difusão de Fick leva a um lento processo de deposição, indicando que a transferência de calor é mais significativa para eles.

Bidmus & Mehrotra (2004) discutem a complexidade das misturas que formam a parafina, sendo parte delas transformadas em cristais quando sua solubilidade é reduzida por ter contato com paredes mais frias, podendo ocorrer a deposição ou não. Os autores consideram que apenas 2 % de parafina já é suficiente para formar o depósito. Os autores mencionam que o forçamento para a ocorrência do depósito é a diferença entre a temperatura da parede e a TIAC, mas mencionam que a temperatura da parede e temperatura de mistura também é relevante.

Bhat & Mehrotra (2005) abordam a hipótese da temperatura na interface do depósito ser igual à TIAC. Tiwary & Mehrotra (2009) investigam o fenômeno da deposição analisando a combinação da transferência de calor com efeitos de taxas de cisalhamento e a influência no tempo na deposição. Arumugam *et al.* (2013)

realizaram um estudo de fluxo quente e fluxo frio, atribuindo a presença da transferência de calor para a formação do depósito e comentam que a temperatura da interface permanece igual a TIAC.

Ehsani & Mehrotra (2019) apresentam uma analogia entre os fenômenos de deposição de parafina e formação de gelo e discutem sobre a difusão molecular e transferência de calor. Segundo eles, a parede da tubulação, por onde ocorre o escoamento do petróleo, precisa estar com temperatura menor do que o próprio escoamento. Neste trabalho é ressaltado a existência de um aumento do depósito com menores temperaturas e menores números de Reynolds. Nesta abordagem, assume-se que a difusão de massa só ocorre devido à difusão de temperatura e, é considerado, que a temperatura na interface de depósito líquido permanece constante e igual à TIAC durante todo o processo de deposição (Mehrotra *et al.*, 2020).

2.1.5. Comportamento reológico

Um outro enfoque para avaliar a formação de depósito de parafina consiste em observar que a presença de cristais de parafina no escoamento pode mudar as características reológicas do fluido. Como mencionado, os cristais surgem quando a temperatura está abaixo da TIAC. Com o resfriamento do fluido, a viscosidade aumenta não só com a redução da temperatura, mas também devido ao aumento da fração de sólidos (Fleming, 2018). Além disso, a viscosidade pode se tornar dependente da taxa de cisalhamento, e o fluido passa a ser classificado como fluido não-Newtoniano, podendo apresentar uma tensão limite de escoamento. Se a tensão for abaixo da tensão limite de escoamento, o depósito será formado. Este é considerado um outro critério de formação do depósito.

Como exemplo desta linha de pesquisa, Zheng *et al.* (2013) investigaram a distribuição do número de Carbono no depósito ao longo do duto. É discutido que a força necessária para remover o depósito é a força necessária para ultrapassar a tensão limite de escoamento. Palermo & Tournis (2015) e Zheng *et al.* (2016) apresentam um modelo de viscosidade com uma equação constitutiva para fluido não-Newtoniano e avaliam seu impacto nos resultados, onde o depósito é considerado como uma estrutura semelhante a um gel com uma tensão de escoamento que depende do conteúdo de sólido. Zheng *et al.* (2017) e Li *et al.*

(2020) são trabalhos que também apresentam um estudo baseado neste enfoque de fluidos não-Newtonianos.

Moran *et al.* (2010) e (2011), utilizando malha móvel coincidente com a interface do depósito, analisaram a deposição de parafina considerando o fluido como não-Newtoniano para temperaturas abaixo da TIAC. Em 2010, o fluido foi modelado como um fluido de Bingham, com tensão limite crescente com a diminuição da temperatura, resultando em previsões mais realistas, com maiores espessuras de depósito. Já em 2011, os autores mediram experimentalmente o comportamento reológico do fluido e investigaram a previsão com três modelos de fluido não-Newtoniano: fluido de Bingham, Herschel Bulkley e modelo não monotônico, o qual apresentou a melhor concordância com dados experimentais, mas se mostrou mais instável.

2.2. Envelhecimento do Depósito

Além da determinação da espessura depósito, é muito importante avaliar o seu envelhecimento, *i.e.*, o endurecimento do depósito. Mesmo após a espessura do depósito ter atingido seu valor máximo, a presença de uma diferença de temperatura e de concentração de diferentes espécies dentro do depósito, induzem um fluxo das moléculas mais pesadas, aumentando a quantidade de sólido no depósito ao longo do tempo (Singh *et al.*, 2000). Como a solubilidade da parafina é função da temperatura, a diferença entre as temperaturas na direção radial das tubulações cria um gradiente de concentração de massa parafínica, por isso, o óleo continua difundindo no depósito já existente e o endurecendo com o tempo.

Com o passar do tempo os hidrocarbonetos se depositam, há um aumento da resistência térmica devido ao depósito e uma diminuição na difusividade molecular da parafina (Huang *et al.*, 2011). Trabalhos anteriores mostram que a espessura do depósito continua a crescer após a temperatura da interface atingir a TIAC (Arumugam *et al.*, 2013).

Eskin *et al.* (2014) atribuem o envelhecimento do depósito a difusão molecular. Mahir *et al.* (2018), usando uma técnica experimental para prever a deposição em “*cold fingers*”, reforçam que, com passar do tempo, o depósito endurece devido à difusão de componente de carbono mais pesado.

2.3. Modelos Termodinâmicos

Além dos mecanismos de deposição disponíveis, um outro tópico relevante no processo de deposição é a escolha de um modelo termodinâmico capaz de reproduzir as relações de estado envolvidas na formação do depósito de parafina. A determinação da concentração de sólido no fluido pode ser obtida a partir de uma curva de equilíbrio de solubilidade simples, determinada com dados experimentais. Esta é a metodologia mais comumente empregada para determinar a deposição de parafina em tubulações (Matzain *et al.*, 2002; Huang *et al.*, 2011). A concentração de sólido também pode ser obtida por um modelo termodinâmico complexo descrevendo fluidos multicomponentes. Em qualquer um dos casos a relação entre a fração de sólido e a temperatura é fundamental.

A utilização de um modelo termodinâmico permite determinar a fração de sólido em função da composição da mistura, da pressão e temperatura a partir da utilização de equilíbrio termodinâmico. A presença de componentes da mistura com alto ponto de fusão, pode induzir a mudança de fase daqueles componentes, formando uma solução sólida à uma determinada pressão e temperatura. Os modelos termodinâmicos se baseiam na igualdade da fugacidade das fases líquida e da fase sólida, ou seja, o equilíbrio dos potenciais químicos da mistura, e esse procedimento é obtido com um cálculo denominado “*Flash*”.

Dos modelos disponíveis, três possíveis teorias se destacam: Modelo de Solução Sólida (Won, 1986), Modelo Multi-Sólido (Lira-Galeana *et al.*, 1996) e Modelo de Múltiplas Soluções Sólidas (Coutinho *et al.*, 2006).

O Modelo de Solução Sólida (Won, 1986; 1989) permite a existência de diferentes fases, como vapor, líquido e solução sólida não ideal, sem identificar as espécies presentes em cada fase, conforme ilustrado esquematicamente na Figura 2.2. Neste modelo, a fase sólida se comporta como uma mistura homogênea. Hansen *et al.* (1988) propuseram uma melhoria na metodologia de obtenção do equilíbrio entre as fugacidades, com a introdução do fator K_i^{SL} , igual a razão de fugacidades.

Pedersen *et al.* (1991) realizaram um estudo experimental, e sugeriram algumas mudanças, como por exemplo considerar diferentes capacidades caloríficas dos hidrocarbonetos para a fase líquida e a fase sólida. Erickson *et al.* (1993), que também se basearam no modelo de Won, propuseram a identificação

das parafinas normais e suas ramificações na sua cadeia estrutural, pois os hidrocarbonetos com ramificações em sua estrutura fornecem propriedades diferentes.

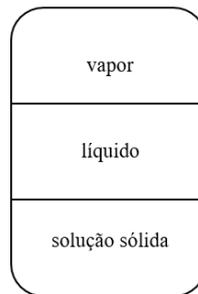


Figura 2.2: Modelo de solução sólida (Won, 1986).

Já no Modelo de Multi-Sólido (Lira-Galeana *et al.*, 1996), assume-se que existem as fases vapor, líquido e mais de uma sólida, sendo cada uma das fases sólidas imiscíveis (Figura 2.3). A fase vapor é modelada com uma equação de estado, a fase líquida pode ser obtida utilizando um modelo de coeficiente de atividade ou uma equação de estado e a fase sólida é determinada utilizando modelos de coeficiente de atividades empíricos.

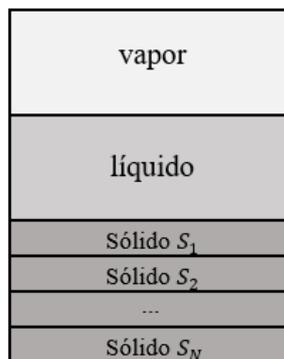


Figura 2.3: Modelo de Multi-Sólido (Lira-Galeana *et al.*, 1996).

Banki *et al.* (2008) empregaram esta abordagem em seu estudo de previsão de deposição, assim como Souza (2014), Veiga (2017) e Veiga *et al.* (2020). Góes *et al.* (2019) investigaram sobre qual a menor temperatura que deve ser imposta na entrada do duto para que não ocorra depósito e utilizaram o modelo Multi-Sólido para determinar a TIAC.

Por último, no Modelo termodinâmico de Múltiplas Soluções Sólidas de Coutinho *et al.* (2006) considera-se que além das fases vapor e líquida, há várias fases sólidas e que em cada fase sólida é possível a existência de diversas espécies (Figura 2.4). Da Silva *et al.* (2017) e Fleming *et al.* (2017) utilizaram esta

metodologia e apresentaram bons resultados na determinação da distribuição de espécies nas fases líquida e sólida.

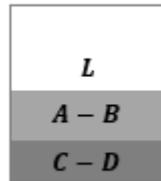


Figura 2.4: Modelo de Múltiplas Soluções Sólidas.

2.4. Modelos de Deposição

Como mencionado nas seções anteriores, a determinação do depósito depende fortemente da temperatura. Dependendo do mecanismo de deposição considerado, grandezas adicionais podem ser necessárias, como concentração dos sólidos ou concentração das espécies presentes no escoamento. A determinação da temperatura pode ser obtida a partir da equação da energia, a qual depende do escoamento, logo, os campos de velocidade e pressão também são necessários. Para solução das equações de conservação de escoamentos que envolvem mais de uma fase, diferentes abordagens podem ser encontradas na literatura disponível.

Finalmente, diferentes graus de simplificação podem ser utilizados, como formulações 1D, 2D ou 3D, e formulações pseudo transiente ou transiente. A maioria dos modelos de deposição de parafina utilizam uma abordagem 1D, como por exemplo, o *software* comercial *Olga*, muito utilizado na indústria e que possui alguns modelos de deposição de parafina com coeficientes de difusão ajustáveis.

Dentre os modelos que utilizam uma abordagem unidimensional ou simplificadas das equações de conservação, Bidmus & Mehrotra (2004) propõem um modelo unidimensional na direção radial, considerando regime permanente, independente de pressão, sendo o depósito uniforme ao longo do duto e com a temperatura da interface igual a TIAC. A temperatura é determinada, igualando o fluxo de calor líquido convectivo dentro do duto, com a perda de calor para o ambiente, dependente de um coeficiente global de troca de calor externo.

Bhat & Mehrotra (2005) propõe um modelo baseado na transferência de calor considerando a convecção forçada. O modelo matemático proposto é para duto circular com mistura parafínica na fase líquida, investigando duas situações: condição estática e de fluxo laminar. Para o caso estático, a variação temporal de

energia é igualada ao fluxo radial por condução. Na região do depósito, faz-se essa mesma consideração, porém considerando um termo adicional da fração de massa das fases na equação da energia, para avaliar a mudança de fase. No caso laminar, utiliza-se de um coeficiente médio de transferência de calor na interface líquido-sólido, propondo um modelo com transferência de calor por convecção forçada, sendo o perfil de velocidade hidrodinamicamente desenvolvido. Neste segundo caso, o equilíbrio de energia é dado pela condução, convecção forçada e a mudança de fase dentro do depósito. O modelo usa o enfoque de malha móvel coincidente com a interface do depósito. Neste modelo assume-se que a densidade do sólido e do líquido são as mesmas. Mehrotra & Bhat (2007) e Arumugam *et al.* (2013) utilizam a mesma abordagem.

Singh *et al.* (2000) faz um balanço de massa radial igualando a taxa de crescimento do depósito ao fluxo de massa na interface depósito-fluido, o qual é obtido em função do gradiente de temperatura, utilizando a curva de solubilidade. O gradiente de temperatura na interface é obtido em função do fluxo de calor convectivo da mistura para o meio ambiente, dependendo da troca de calor convectiva com a interface, da condução dentro do depósito e da mudança de fase. No modelo considera-se a variação da concentração de depósito ao longo do tempo.

Os trabalhos de Huang *et al.* (2011), Lu *et al.* (2012) e Zheng *et al.* (2013) utilizam o modelo *Michigan Wax Predictor* (MWP), com uma equação bidimensional para a concentração e temperatura, considerando a convecção na direção axial e difusão na direção radial. No modelo não é preciso resolver equações de conservação para obter velocidade e pressão. Na equação da energia, a troca de calor para o ambiente é considerada nas condições de contorno. Eskin (2014) propõe desprezar a influência da convecção axial no modelo.

Ramirez-Jaramillo *et al.* (2004) desenvolveram um modelo para prever a deposição dependente da composição do hidrocarboneto e da temperatura da mistura. O fluido foi modelado como não-Newtoniano, dependente da fração de sólido, da temperatura e da taxa de deformação. Considerou-se regime “quase-permanente” e uma mistura incompressível. A conservação de energia é modelada utilizando um equilíbrio entre o termo convectivo na direção axial e a condução na direção radial. A perda de calor para o ambiente é baseada em um coeficiente de transferência de calor global, levando em consideração as resistências térmicas. O fluxo de massa difusivo das diferentes espécies é modelado de acordo com a Lei de

Fick. A quantidade de depósito ao longo do duto é obtida somando a massa depositada ao longo do tempo e desconsiderando a massa que foi removida devido à dispersão por cisalhamento.

Romero *et al.* (2005), Leiroz *et al.* (2005) e Romero *et al.* (2006a, 2006b) utilizaram uma formulação 1D para determinar a espessura do depósito, impondo a vazão na entrada e considerando sua mudança devido à variação da área livre de escoamento com o tempo e espaço. A espessura do depósito de parafina é obtida a partir do gradiente de temperatura, utilizando a curva de solubilidade.

Para tratar a existência de duas fases (sólida e líquida), uma das metodologias utilizadas consiste em utilizar uma malha móvel, coincidente com a interface do depósito, de forma a separar as duas fases. Fora do depósito o escoamento é resolvido e na região do depósito, resolve-se somente a equação de difusão de calor. Dentro desta abordagem, Romero *et al.* (2005) e Romero *et al.* (2006a, 2006b) utilizando uma formulação 2D, fizeram uma avaliação do processo de deposição considerando o mecanismo de difusão molecular da parafina líquida, impondo um perfil quadrático para o perfil de velocidade no regime laminar. Minchola (2007) e Minchola *et al.* (2008) resolveram o escoamento com uma formulação 2D com malha móvel, e avaliaram os mecanismos de difusão molecular, Browniana e Soret na deposição de parafina. Veiga *et al.* (2012) investigou com a mesma metodologia a influência do regime de escoamento (laminar \times turbulento) no depósito.

Sun *et al.* (2020) propõe um modelo transiente para prever a deposição de parafina, considerando um depósito uniforme axialmente. Um balanço de massa é realizado, considerando a variação temporal da fração em massa. O modelo assume que a densidade da parafina e do óleo são as mesmas e determina o fluxo de concentração em massa de parafina na direção radial em função do gradiente radial de temperatura e da curva de solubilidade. Para avaliar a perda de calor para o ambiente, as resistências térmicas do depósito e parede do duto, assim como convecção externa, são contabilizadas. Comparação com dados experimentais são apresentadas com comportamento satisfatório para a espessura do depósito.

Outra abordagem para tratar a existência de duas fases, é o modelo de Entalpia-Porosidade (Banki *et al.*, 2008; Souza, 2014; Jiang *et al.*, 2020; Veiga *et al.*, 2020), no qual este utiliza-se de uma malha fixa. Neste modelo, o escoamento é resolvido dentro e fora do depósito com um único conjunto de equações, sendo o depósito modelado como meio poroso. A fração volumétrica de sólido transforma

a equação de conservação de quantidade de movimento na equação de Darcy, dentro do depósito, empregando um coeficiente empírico baseado na estrutura do depósito. Excelentes resultados foram obtidos por Veiga *et al.* (2020) empregando esta formulação juntamente com o modelo termodinâmico Multi-Sólido (Lira-Galeana *et al.*, 1996).

Outro caminho é a modelagem do escoamento da parafina líquida e sólida empregando um modelo de mistura, em um sistema de coordenadas fixas, como proposto por Fleming (2018). Como os fluidos analisados são multicomponentes, estes são considerados como uma mistura e suas propriedades são consideradas como uma média ponderada do que contém de cada fase para formar a propriedade da mistura. Uma vantagem desta metodologia é a ausência de coeficientes empíricos de ajuste.

2.5. Conclusões

A partir da revisão da literatura realizada constatou-se que a utilização do mecanismo de difusão molecular para prever a deposição de parafina é altamente utilizado pela comunidade acadêmica e industrial. O mecanismo de difusão Browniana e de Soret não parecem ser relevantes e a dispersão por cisalhamento deve ser levada em consideração em escoamentos com altos números de Reynolds e para remoção de depósito. Concluiu-se com o estudo dos diversos artigos mencionados aqui, que o fenômeno da transferência de calor acoplado a um bom modelo termodinâmico representa melhor o fenômeno. O comportamento não-Newtoniano da mistura solvente/soluto parece realista, e mais estudos de caracterização do fluido devem ser realizados para que um bom modelo possa ser desenvolvido.

Dentre os diferentes modelos de deposição, a combinação do modelo de Mistura com modelo de Múltiplas Soluções Sólidas se mostrou atraente, por minimizar o uso de constantes empíricas e representar de forma mais fidedigna as partículas sólidas.

A pesquisa realizada mostrou que existe a necessidade da realização de mais trabalhos experimentais, tanto laboratoriais como no campo, para permitir validação e aprimoramento dos modelos propostos.

Pode-se mencionar também que modelos 2D ou 3D são excelentes para determinar de forma detalhada o escoamento, permitindo a previsão do fenômeno da deposição com acurácia, sendo extremamente úteis para auxiliar no desenvolvimento de modelos precisos. Entretanto, esses modelos possuem custos computacionais elevados e observou-se, pela revisão realizada, que modelos unidimensionais de deposição para aplicação em campo ainda precisam ser aprimorados e se aplicam melhor à estas situações, visando à obtenção de modelos simples, robustos e precisos, com o menor número possível de ajustes empíricos, para atender a demanda do setor industrial.

3. Modelagem Matemática

Visando o desenvolvimento de um modelo de deposição para ser utilizado em aplicações práticas no campo, em que contém tubulações de quilômetros, optou-se pelo desenvolvimento de um modelo simples, mas ao mesmo tempo preciso, minimizando a utilização de fatores empíricos de ajuste. De acordo com a análise da literatura apresentada no capítulo anterior, o atual trabalho propõe um modelo que combina a formulação 1D para o escoamento e 2D para a temperatura, baseado nos modelos de mistura de Fleming (2018) e Branco (2019). Uma vez que o petróleo é formado por uma combinação de hidrocarbonetos, considera-se que a mistura é formada por multicomponentes e, para determinar quando ocorre formação da fase sólida, selecionou-se o modelo termodinâmico de Múltiplas Soluções Sólidas (Coutinho *et al.*, 2006).

Com base na revisão da literatura, o depósito é definido como a região em que a fração volumétrica de sólido S_s é maior ou igual a 2% (Holder & Winkler, 1965), apresentando velocidade nula. Na presente modelagem, visando prever o envelhecimento do depósito, a fração volumétrica de sólido S_s é continuamente determinada no interior do depósito, utilizando o modelo termodinâmico.

Neste capítulo apresenta-se a metodologia matemática utilizada para determinar pressão, velocidade e temperatura, considerando o fluido como uma mistura de multicomponentes, onde as propriedades da mistura dependem da fração volumétrica de cada fase. Como já mencionado, para cada composição, dependendo da pressão e temperatura, pode ocorrer formação de espécies na fase sólida. A fração volumétrica das fases influencia diretamente nas propriedades da mistura.

As propriedades são determinadas com o modelo termodinâmico de Múltiplas Soluções Sólidas, o qual fornece dados precisos, mas exige tempo e custo computacional bastante alto. De forma a otimizar o tempo de processamento, a determinação das propriedades termodinâmicas é obtida a partir de interpolações de tabelas criadas com este modelo termodinâmico e considerando a composição total do fluido de interesse constante. A tabela é criada para as faixas de pressão e temperatura esperadas para a aplicação específica de cada caso a ser analisado.

A seguir, apresenta-se o modelo de mistura utilizado para prever a deposição de parafina, seguido do modelo termodinâmico para determinação da fração de sólido, espessura de depósito e propriedades. Porém, inicialmente, as configurações de interesse são descritas, seguido da definição de variáveis de mistura de multicomponentes.

3.1. Configurações de interesse

No presente trabalho consideram-se duas configurações para a seção transversal do duto. No primeiro caso, considera-se um duto circular com diâmetro D , como ilustrado na Figura 3.1a, configuração típica das tubulações. No segundo caso, um duto anular (Figura 3.1b) resfriado no duto interno é utilizado, visando comparar as previsões da presente metodologia simplificada com dados detalhados e precisos obtidos em laboratório em um duto anular (Veiga *et al.*, 2020).

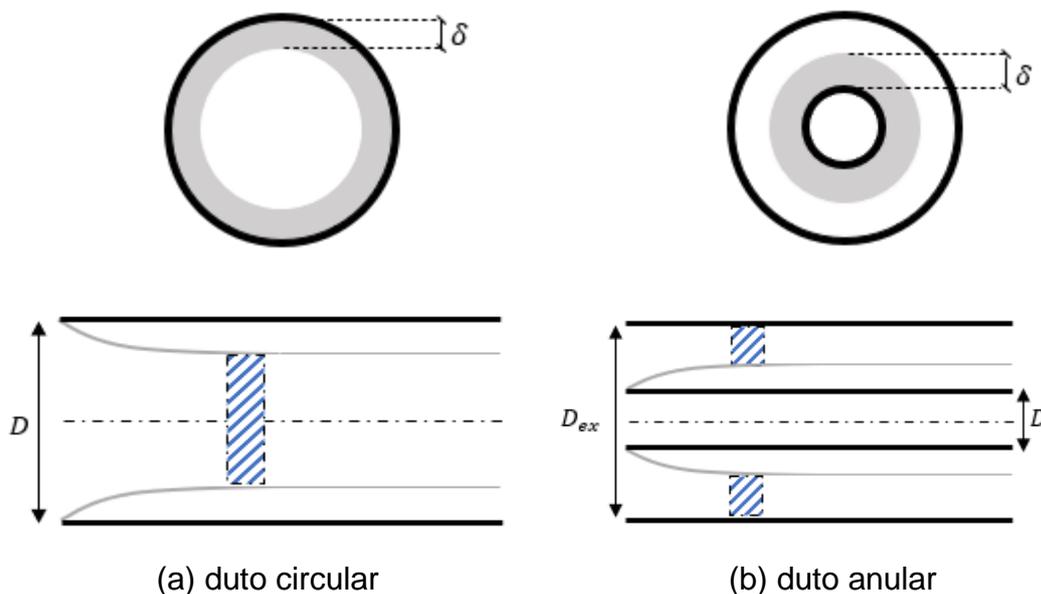


Figura 3.1: Formação de espessura de depósito.

Os parâmetros geométricos encontram-se na Tabela 3.1, onde D é o diâmetro da tubulação resfriada e δ é a espessura do depósito. No caso anular, $RR = D/D_{ex}$ é a razão de raios, sendo D_{ex} o diâmetro externo do duto anular e D o diâmetro interno.

Tabela 3.1 – Parâmetros geométricos das configurações de interesse

	Duto circular	Duto anular
Área da tubulação	$A = \frac{\pi D^2}{4}$	$A = \frac{\pi D^2}{4} \left(\frac{1}{RR^2} - 1 \right)$
Área livre	$A_t = \frac{\pi D^2}{4} \left(1 - 2 \frac{\delta}{D} \right)^2$	$A_t = \frac{\pi D^2}{4} \left[\frac{1}{RR^2} - \left(1 + 2 \frac{\delta}{D} \right)^2 \right]$
Perímetro molhado	$\wp_m = \pi D \left(1 - \frac{2\delta}{D} \right)$	$\wp_m = \pi D \left[\frac{1}{RR} + \left(1 + 2 \frac{\delta}{D} \right) \right]$
Perímetro aquecido	$\wp_{aq} = \pi D$	$\wp_{aq} = \pi D$

3.2. Definições de Variáveis de Mistura Multicomponente

A principal grandeza para definição do depósito é a fração volumétrica da fase sólida. A fração volumétrica da fase j é definida como

$$S_j = \frac{\forall_j}{\forall} = \frac{A_j}{A_t} \quad (3.1)$$

onde \forall e A representam volume e área da seção transversal da tubulação. \forall_j e A_j correspondem ao volume e área transversal do escoamento ocupada pela fase j , sendo A_t , a área livre da seção transversal, a qual pode ser obtida com $A_t = A - A_d$, onde A_d é a área transversal ocupada pelo depósito. Naturalmente, que a fração volumétrica respeita a seguinte restrição

$$S_l + S_s = 1 \quad (3.2)$$

onde os subscritos l e s referem-se as fases líquida e sólida, respectivamente

O modelo termodinâmico tem como dados de entrada as frações em massa de cada espécie da mistura, c_i , a pressão e a temperatura. A partir desses dados, o modelo retorna as frações molares de cada espécie i na mistura, x_i , e a fração volumétrica da fase, S_j .

A fração mássica c_i de cada espécie i na mistura e em cada fase j , $c_{i,j}$, são

$$c_i = \frac{m_i}{m_T} \quad ; \quad c_{i,j} = \frac{m_{i,j}}{m_j} \quad (3.3)$$

no qual m_i é a massa da espécie i , m_j é massa da fase j e m_T é a massa total da mistura

$$m_T = \sum_{i=1}^{N_c} m_i \quad (3.4)$$

sendo N_c o número total de espécies presentes na mistura. A massa da fase j é obtida com a soma da massa de cada espécie i na fase j , m_{ij}

$$m_j = \sum_{i=1}^{N_c} m_{ij} \quad (3.5)$$

e sendo a fração mássica de cada fase j escrita como

$$B_j = \frac{m_j}{m_T} \quad (3.6)$$

A densidade de cada fase j da mistura e a densidade da mistura são definidas por

$$\rho_j = \frac{m_j}{V_j} \quad ; \quad \rho_m = \frac{m_T}{V_T} \quad (3.7)$$

em que V_j é o volume correspondente de cada fase j .

A fração volumétrica da fase j pode ser obtida com

$$S_j = \frac{V_j}{V} = \frac{m_j/\rho_j}{M_T/\rho_m} = B_j \frac{\rho_m}{\rho_j} \quad (3.8)$$

Também é conveniente definir as frações molares das espécies x_i e as frações molares das fases χ_j . A fração molar x_i de cada espécie i da mistura é definida a partir de

$$x_i = c_i \frac{MM_T}{MM_i} \quad (3.9)$$

onde MM_i é a massa molecular de cada espécie i , MM_T é a massa molecular média da mistura,

$$MM_T = \sum_{i=1}^{N_c} x_i MM_i \quad (3.10)$$

A soma da fração molar de todas as espécies i na mistura deve respeitar a seguinte restrição

$$\sum_{i=1}^{N_c} x_i = 1 \quad (3.11)$$

A fração molar da fase j é escrita como

$$\chi_j = \frac{x_j}{x_l + x_s} = \frac{m_j/MM_j}{m_T/MM_T} = S_j \frac{\rho_j}{\rho_m} \frac{MM_T}{MM_j} = B_j \frac{MM_T}{MM_j} \quad (3.12)$$

A fração molar da espécie i na mistura, x_i , pode ser reescrita em função da fração molar de cada fase j , $x_{i,j}$, como

$$x_i = x_{i,s} \chi_s + x_{i,l} (1 - \chi_s) \quad (3.13)$$

Para todas as variáveis, o índice j indica fase, sendo $j = l$ para a fase líquida e $j = s$ para a fase sólida, o índice i representa a espécie na mistura e o índice m designa mistura.

3.3. Modelo de Mistura

O modelo de mistura é baseado em um único conjunto de velocidade \vec{u}_m , pressão P e temperatura T para a mistura formada de líquido e sólido. As propriedades termo físicas da mistura ϕ_m são determinadas ponderando as propriedades ϕ de cada fase j com a respectiva fração volumétrica da fase S_j

$$\phi_m = \phi_l S_l + \phi_s S_s \quad (3.14)$$

Propriedades médias na seção transversal de escoamento podem ser obtidas com

$$\overline{\phi_m} = \frac{1}{A_t} \int_{A_t} \phi_m dA \quad (3.15)$$

As equações de conservação do modelo de mistura são obtidas combinando as equações de conservação para cada uma das fases. Uma vez que as tubulações

possuem seção transversal circular, as equações de conservação são apresentadas a seguir utilizando coordenadas cilíndricas.

3.3.1. Conservação de massa

Considerando um escoamento axissimétrico e hidrodinamicamente desenvolvido, *i.e.*, desprezando o componente de velocidade radial em comparação ao componente da direção axial, o campo de velocidade do escoamento é reduzido ao componente axial,

$$\vec{u}_m = V_z \vec{e}_z \quad ; \quad V_z = \bar{V}(z, t) G(r, t) \quad (3.16)$$

sendo z a coordenada axial, r a coordenada radial e t o tempo. \bar{V} é a velocidade média na seção transversal e G depende da geometria e do regime de escoamento, sendo o regime laminar, para $Re \leq 2300$, ou turbulento, $Re > 2300$. A Tabela 3.2 apresenta a função G para cada caso.

Tabela 3.2 – Perfil de velocidade

Duto circular	
laminar	$G = 2 \left[1 - \left(\frac{r}{D/2} \right)^2 \right]$
turbulento	$G = 1,2245 \left(1 - \frac{r}{D/2} \right)^{1/7}$
Duto anular	
laminar	$G = \mathbb{R} \left[1 - \left(\frac{r}{D_{ex}/2} \right)^2 - \frac{(1 - RR^2)}{\ln(RR)} \ln \left(\frac{r}{D_{ex}/2} \right) \right]$ $\mathbb{R} = \frac{2(1 - RR^2)}{(1 - RR^4) + (1 - RR^2)^2 / \ln(RR)}; \quad RR = \frac{D}{D_{ex}}$
turbulento	$G = 1$

O regime é definido em função do número de Reynolds Re

$$Re = \frac{\rho_m \bar{V} D_h}{\mu_l} = \frac{4 \dot{m}}{\mu_l \wp_m} \quad (3.17)$$

onde ρ_m é a massa específica da mistura, μ_l é a viscosidade da fase líquida. $D_h = 4 A_t / \wp_m$ é o diâmetro hidráulico e \wp_m é o perímetro molhado.

Note que, apesar da vazão mássica ser constante, devido à formação do depósito, o perímetro molhado varia ao longo do domínio (Tabela 3.1). Adicionalmente, a viscosidade do líquido varia ao longo do domínio com a temperatura, pressão e composição.

Assumindo que a velocidade do sólido é igual a velocidade do líquido, a equação de conservação de massa para a mistura, aplicada no volume de controle indicado na Figura 3.1 é descrita como

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho_m A_t) + \frac{\partial}{\partial z}(\rho_m \bar{V} A_t) = 0 \quad (3.18)$$

Desprezando a variação da massa com o tempo, obtém-se a condição de vazão mássica \dot{m} constante, ou seja,

$$\bar{V} = \frac{\dot{m}}{\rho_m A_t} \quad (3.19)$$

sendo \dot{m} é igual a vazão em massa imposta na entrada, $\dot{m} = \rho_{m_{in}} \dot{V}_{in}$, onde \dot{V}_{in} é a vazão volumétrica na entrada. O subscrito *in* refere-se à condição inicial.

3.3.2. Conservação de quantidade de movimento linear

Obtido o campo de velocidade, é possível determinar a pressão, utilizando a equação de conservação de quantidade de movimento linear para a mistura, aplicada no volume de controle indicado na Figura 3.1

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho_m \bar{V} A_t) + \frac{\partial}{\partial z}(\rho_m \bar{V} \bar{V} A_t) = -A_t \rho_m g \sin \theta - A_t \frac{\partial \bar{P}}{\partial z} - \tau_w \delta \rho_m \quad (3.20)$$

onde g é a aceleração da gravidade, θ é a inclinação da tubulação com a horizontal. Considerando a pressão na seção transversal como uniforme, está é igual a \bar{P} , pressão média na seção transversal e τ_w corresponde a tensão cisalhante atuante nas paredes da tubulação. Assumindo escoamento hidrodinamicamente desenvolvido, *i.e.*, desprezando os termos de inércia, chega-se à

$$\frac{\partial \bar{P}}{\partial z} = -\rho_m g \sin \theta - \frac{\tau_w \delta \rho_m}{A_t} \quad (3.21)$$

A tensão cisalhante na parede do duto τ_w , pode ser obtida pelo fator de atrito f

$$\tau_w = \frac{f}{8} \rho_m \bar{V}^2 \quad (3.22)$$

sendo f uma função do número de Reynolds Re e da rugosidade relativa do duto ϵ/D . Para cada coordenada do domínio, há um Re local diferente, logo, um fator de atrito diferente.

Se o Re local estiver abaixo de 2300, o escoamento se encontra no regime laminar. Neste caso, para o duto circular, o fator de atrito é dado por

$$f = \frac{64}{Re} \quad (3.23)$$

Já para o duto anular

$$f = \frac{64}{Re} \frac{(1 - RR^2)(1 - RR)^2}{[(1 - RR^4) + (1 - RR^2)^2 / \ln(RR)]} \quad (3.24)$$

Para o caso em que Re é maior do que 2300, o escoamento é considerado turbulento. Neste caso, utiliza-se para ambos os casos, a correlação de Miller (Fox *et al.*, 2020) para obter o fator de atrito.

$$f = 0,25 \left[\log \left(\frac{\epsilon/D_h}{3,7} + \frac{5,74}{Re^{0,9}} \right) \right]^{-2} \quad (3.25)$$

A fim de evitar uma transição abrupta no cálculo do fator de atrito, considera-se regime laminar até $Re = 2000$, turbulento acima de $Re = 2500$, e dentro da região de transição do regime laminar para o regime turbulento, utiliza-se uma interpolação linear entre as expressões para o fator de atrito correspondente aos regimes laminar e turbulento.

3.3.3. Conservação de energia

Para ser possível obter uma distribuição de fração de sólido na seção transversal e determinar a espessura do depósito, é necessário que a temperatura varie na direção radial r , além da direção axial. Considerando a evolução temporal,

tem-se que $T = T(r, z, t)$.

A equação de conservação da energia para uma fase j é descrita por

$$\frac{\partial(\rho_j S_j h_j)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_j S_j h_j u_k) = -\nabla \cdot \vec{q}_j + \frac{DP}{Dt} + \Phi \quad (3.26)$$

em que ρ_j é a densidade da fase, S_j é a fração de volume daquela fase e h_j é a entalpia mássica da fase j . Para uma mistura com multicomponentes, considerando que a pressão é a mesma para o líquido e para o sólido, esta equação resulta em

$$\frac{D}{Dt}(\rho_m h_m) = -\nabla \cdot \vec{q} + \frac{DP}{Dt} + \Phi \quad (3.27)$$

sendo a derivada material descrita como

$$\frac{D}{Dt} = \frac{\partial}{\partial t} + V_z \frac{\partial}{\partial z} \quad (3.28)$$

Para misturas multicomponentes, \vec{q} é o fluxo de calor devido à difusão de calor. O fluxo de calor difusivo possui duas parcelas. A primeira é modelada pela Lei de Fourier, dependendo da condutividade térmica da mistura k_m e do gradiente de temperatura, e a segunda está associada as entalpias h_i e fluxo de massa das diferentes espécies i , \vec{j}_i

$$\vec{q} = -k_m \nabla T + \sum_{i=1}^{N_c} h_i \vec{j}_i \quad (3.29)$$

No presente trabalho, esta segunda parcela foi desprezada.

A equação da energia pode ser escrita em função da temperatura, sendo preciso adequar o termo da entalpia. A entalpia é um potencial termodinâmico que depende de pressão P , temperatura T e da fração em massa da espécie i , c_i . A variação da entalpia é (Bird *et al.*, 2007),

$$\frac{Dh_m}{Dt} = \left(\frac{\partial h_m}{\partial P}\right)_T \frac{DP}{Dt} + \left(\frac{\partial h_m}{\partial T}\right)_P \frac{DT}{Dt} + \sum_{i=1}^{N_c-1} \left(\frac{\partial h_m}{\partial c_i}\right)_{T,P,c_j} \frac{Dc_i}{Dt} \quad (3.30)$$

em que

$$\left(\frac{\partial h_m}{\partial P}\right)_T = \frac{1}{\rho_m} (1 - \beta_m T) \quad ; \quad \beta_m = -\frac{1}{\rho_m} \left(\frac{\partial \rho_m}{\partial T}\right)_P \quad (3.31)$$

$$\left(\frac{\partial h_m}{\partial T}\right)_P = c_{p_m} \quad (3.32)$$

sendo c_{p_m} a capacidade calorífica à pressão constante da mistura, β_m o coeficiente de expansão térmica e c_γ significa mantendo todas as outras frações em massa constantes. De acordo com Bird *et al.* (2007),

$$\sum_{i=1}^{N_c-1} \left(\frac{\partial h_m}{\partial c_i}\right)_{T,P,c_\gamma} \frac{Dc_i}{Dt} = \sum_{i=1}^{N_c} \frac{\hat{H}_i}{MM_i} \frac{Dc_i}{Dt} \quad (3.33)$$

sendo \hat{H}_i a entalpia molar da espécie i , e MM_i , sua massa molecular.

Para avaliar a equação (3.33), utiliza-se as equações (3.9) e (3.13), o que permite rescrever o termo em função da fração molar da fase líquida χ_l como

$$\sum_{i=1}^{N_c} \frac{\hat{H}_i}{MM_i} \frac{Dc_i}{Dt} = \rho_m \lambda \frac{D\chi_l}{Dt} \quad ; \quad \lambda = \frac{\hat{H}_l - \hat{H}_s}{MM_T} \quad (3.34)$$

em que λ é o termo associado a mudança de fase líquida para fase sólida.

Finalmente, substituindo as relações acima na derivada da entalpia e introduzindo na equação da energia tem-se

$$\rho_m c_{p_m} \frac{DT}{Dt} = \nabla \cdot (k_m \nabla T) + (\beta_m T) \frac{DP}{Dt} + \Phi - \rho_m \lambda \frac{D\chi_l}{Dt} \quad (3.35)$$

Desprezando o fluxo difusivo axial e a dissipação viscosa, a equação da energia em coordenadas cilíndricas, correspondente ao escoamento da mistura líquido/sólido pode ser escrita como

$$\begin{aligned} \rho_m c_{p_m} \left(\frac{\partial T}{\partial t} + V_z \frac{\partial T}{\partial z} \right) \\ = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(k_m r \frac{\partial T}{\partial r} \right) - (\beta_m T) \left(\frac{\partial \bar{P}}{\partial t} + V_z \frac{\partial \bar{P}}{\partial z} \right) \\ - \rho_m \lambda \left(\frac{\partial \chi_l}{\partial t} + V_z \frac{\partial \chi_l}{\partial z} \right) \end{aligned} \quad (3.36)$$

Na região do depósito, a velocidade do fluido é nula, simplificando a equação da energia para

$$\rho_m c_{p_m} \left(\frac{\partial T}{\partial t} \right) = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(k_m r \frac{\partial T}{\partial r} \right) - \rho_m \lambda \left(\frac{\partial \chi_l}{\partial t} \right) \quad (3.37)$$

Note que como o depósito corresponde à região com fração de sólido acima de 2%, dentro do depósito, em sua matriz porosa, existe líquido, o qual é contabilizado na equação da energia, estando relacionado com o envelhecimento do depósito.

A partir do campo de temperatura é conveniente determinar a variação da temperatura de mistura ao longo do duto com

$$T_{mis} = \frac{\int_{A_t} \rho_m c_{p_m} V_z T dA}{\int_{A_t} \rho_m c_{p_m} V_z dA} \quad (3.38)$$

Por fim, há 3 equações de conservação disponíveis até o momento, possibilitando obter velocidade, pressão e temperatura. Contudo, ainda não é possível determinar a fração de volume de sólido pois é preciso obter as propriedades termodinâmicas para a solução dessas equações de conservação. Mais adiante será apresentada a metodologia do modelo termodinâmico que possibilita determinar as propriedades termodinâmicas da mistura.

Para resolver as equações de conservação de massa, quantidade de movimento e energia, é preciso definir as condições iniciais e de contorno. Diferentes condições iniciais foram utilizadas para cada caso teste investigado, sendo descritas na seção de resultados.

3.3.4. Condições de contorno

São resolvidas três equações de conservação, logo é preciso determinar as condições de contorno necessárias para resolvê-las.

Para velocidade e pressão, equações 1D são utilizadas, necessitando somente a especificação de uma condição de contorno. Para o campo de velocidade, a vazão volumétrica \dot{V} é imposta na entrada do domínio, sendo possível obter a vazão mássica como $\dot{m} = \rho_{in} \dot{V}_{in}$, em que ρ_{in} é a densidade da mistura na entrada do domínio. Para a equação da pressão, a pressão é fornecida no início ou no final do duto, dependendo do caso.

A equação da energia é um pouco diferente, sendo preciso estabelecer qual a temperatura com que o fluido entra na tubulação, além de duas condições de contorno na direção radial.

Para o caso de escoamento em duto circular, impõe-se condição de simetria no eixo do duto, e no caso do duto anular, a temperatura do duto interno é prescrita.

Já com relação ao raio externo em contato com o meio exterior para o duto circular, um fluxo de calor convectivo é prescrito, *i.e.*, um coeficiente de transferência de calor global Ug na parede do duto é definido junto com a temperatura do ambiente (Tabela 3.3). No duto anular, a temperatura é imposta.

Tabela 3.3 – Condição de contorno térmica na direção radial

Duto circular	$r = 0 ; \frac{\partial T}{\partial r} = 0$	$r = R_{ex} = \frac{D}{2} ; -k \frac{\partial T}{\partial r} = Ug(T - T_{\infty})$
Duto anular	$r = \frac{D}{2} = r_{in} ; T = T_w$	$r = R_{ex} = \frac{D_{ex}}{2} ; T = T_{in}$

3.3.4.1. Coeficiente de transferência de calor

O coeficiente de transferência de calor global Ug é determinado considerando a resistência do duto por condução na parede e convecção do fluido externo, sendo dado por

$$Ug = \left[\frac{R_{ex}}{h_e (R_{ex} + \sum_c e_c)} + \frac{R_{ex} \sum_c \ln \left(\frac{R_c + e_c}{R_c} \right)}{k_c} \right]^{-1} \quad (3.39)$$

sendo h_e o coeficiente de convecção externo, R_{ex} o raio interno da parede externa do duto (Tabela 3.3), R_c é o raio interno de cada camada, e_c é a espessura de cada camada do duto e k_c a respectiva condutividade térmica de cada camada do duto.

3.3.4.2. Fluxo de calor difusivo interface líquido/sólido

A interface sólido/líquido corresponde ao raio do depósito $R_d = D_d/2$, o qual é igual ao raio $R = D/2$ quando não existe depósito. Nesta interface, o fluxo de calor é

$$q_w = -k_{ef} \left. \frac{\partial T}{\partial r} \right)_{R_d} \quad ; \quad k_{ef} = k + k_t \quad (3.40)$$

onde k_{ef} é a condutividade térmica efetiva, e k_t é a condutividade térmica turbulenta, a qual é nula no caso laminar. Uma vez que a maioria dos escoamentos na indústria do petróleo ocorre no regime turbulento, e k_t não é conhecido, um tratamento especial para calcular o fluxo difusivo precisa ser empregado. Dessa forma, empregou-se uma Lei da Parede na superfície sólida em contato com o fluido. Para isso, definiu-se uma temperatura adimensional T^+ como

$$T^+ = \frac{(T - T_w) u_\tau}{q_w / (\rho_m c p_m)} \quad ; \quad q_w = -k \left. \frac{\partial T}{\partial r} \right)_{R_d} \quad (3.41)$$

em que q_w é o fluxo de calor que cruza a parede externa, T_w é a temperatura da interface sólido/líquido, e u^+ é a velocidade adimensionalizada com a velocidade de atrito u_τ

$$u^+ = \frac{V_z}{u_\tau} \quad ; \quad u_\tau = \sqrt{\frac{\tau_w}{\rho_m}} \quad (3.42)$$

Tanto T^+ quanto u^+ são definidos pela Lei da Parede, sendo

$$u^+ = y^+ \quad , \quad y^+ < 11,5 \quad (3.43)$$

$$u^+ = \frac{1}{k_{vc}} \ln(5 y^+) + 5 \quad , \quad y^+ \geq 11,5 \quad (3.44)$$

onde $k_{vc} = 0,4$ é a constante de von Kármán, e y^+ é a distância entre a superfície sólida R_d e o ponto adjacente dentro de um volume de controle de fluido, r_{int} , sendo determinado como

$$y^+ = \frac{\rho_m u^+ y}{\mu_m} \quad ; \quad y = |r_{int} - R_d| \quad (3.45)$$

A temperatura adimensional é

$$T^+ = u^+ Pr \quad ; \quad y^+ < 13,2 \quad (3.46)$$

$$T^+ = 2,195 \ln y^+ + 13,2 Pr - 5,66 \quad ; \quad y^+ \geq 13,2 \quad (3.47)$$

onde Pr é o número de Prandt

$$Pr = \frac{\mu_m c_{pm}}{k_m} \quad (3.48)$$

Na sub-camada laminar ($y^+ < 13,5$), o fluxo é diretamente obtido como no regime laminar

$$q_w = \frac{(\rho_m c_{pm} u_\tau)(T - T_w)}{T^+} = \frac{(\rho_m u_\tau) k_m (T - T_w)}{\mu y^+} = \frac{k_m (T - T_w)}{y} \quad (3.49)$$

No núcleo turbulento ($y^+ > 13,5$), tem-se

$$q_w = \frac{(\rho_m c_{pm} u_\tau)(T_w - T)}{2,195 \ln y^+ + 13,2 Pr - 5,66} \quad (3.50)$$

3.4. Modelo Termodinâmico

Para determinar as propriedades termodinâmicas que o modelo matemático necessita, é preciso um modelo termodinâmico. O presente trabalho utiliza um modelo termodinâmico de *Múltiplas Soluções Sólidas* de Coutinho *et al.* (2006). Para determinar as propriedades da mistura, é preciso descobrir se os componentes da mistura saíram de solução líquida precipitando como sólido para uma determinada pressão e temperatura. Um cálculo do tipo *Flash* é possível descrever se a mistura mudou de fase. O cálculo do tipo *Flash* recebe seu nome devido ao equipamento que tem como função separar as duas fases de um escoamento contendo as duas como uma mistura. Para este cálculo, é preciso informar pressão e temperatura e composição da mistura.

O cálculo *Flash* utilizado no presente trabalho foi desenvolvido por Da Silva (2018) e Fleming (2018), e detalhes podem ser obtidos nestas referências. Para a fase líquida, a equação de estado de Peng-Robinson (Peng & Robinson, 1976) é utilizada.

3.4.1. Equação de Peng-Robinson

A equação de Peng-Robinson visa corrigir a equação de gases ideais introduzindo o fator de compressibilidade Z_j , de acordo com

$$P = \frac{\hat{V}_j}{Z_j \mathfrak{R} T} = \frac{\mathfrak{R} T}{\hat{V}_j - b_{jm}} - \frac{a_{jm}}{\hat{V}_j (\hat{V}_j + b_{jm}) + b_{km} (\hat{V}_j - b_{jm})} \quad (3.51)$$

onde \mathfrak{R} é a constante universal dos gases, \hat{V}_j é o volume molar da fase j . O fator Z_j é obtido através da solução da seguinte equação cúbica (Branco, 2019),

$$Z_j^3 + (\beta_{Z_j} - 1) Z_j^2 + (\alpha_{Z_j} - 2\beta_{Z_j} - 3\beta_{Z_j}^2) Z_j + (\beta_{Z_j}^3 + \beta_{Z_j}^2 - \alpha_{Z_j} \beta_{Z_j}) = 0 \quad (3.52)$$

sendo

$$\alpha_{Z_j} = \frac{a_{jm} P}{(\mathfrak{R} T)^2} \quad (3.53)$$

$$\beta_{Z_j} = \frac{b_{jm} P}{\mathfrak{R} T} \quad (3.54)$$

Os termos a_{jm} e b_{jm} dependem da composição através de uma Regra de Mistura clássica de van der Waals,

$$a_{jm} = \sum_{i=1}^{N_c} \sum_{k=1}^{N_c} x_{i,j} x_{k,j} a_{ik} \quad (3.55)$$

$$b_{jm} = \sum_{i=1}^{N_c} x_{i,j} b_i \quad (3.56)$$

onde

$$a_{ik} = a_{ki} = \sqrt{a_i a_k} (1 - k_{ik}) \quad (3.57)$$

sendo os parâmetros a_i (ou a_k) calculados de acordo com

$$a_i(T) = 0,45724 \frac{\mathfrak{R}^2 T_{c_i}^2}{P_{c_i}} \Omega_i^2 \quad (3.58)$$

com

$$\Omega_i = \left[1 + m_{Z,i} \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_{c_i}}} \right) \right] \quad (3.59)$$

$$m_{Z,i} = 0,37464 + 1,54226 \omega_i - 0,26992 \omega_i^2 \quad (3.60)$$

O parâmetro b_i é calculado de acordo com

$$b_i = 0,0778 \frac{\Re T_{c_i}}{P_{c_i}} \quad (3.61)$$

T_{c_i} e P_{c_i} representam a temperatura e pressão crítica da espécie i e ω_i é o fator acêntrico da espécie i .

3.4.2. Cálculo Flash

Do ponto de vista termodinâmico, para haver condição de equilíbrio, além do equilíbrio de pressão e temperatura, é necessário que o potencial químico para cada espécie i seja o mesmo em ambas as fases (Michelsen, 1982; Smith *et al.*, 2004). Esta condição implica em igualdade das fugacidades de cada espécie i em cada fase j para uma dada pressão, temperatura e composição, descrita por

$$\hat{f}_{i,l}(P, T, x_l) = \hat{f}_{i,s}(P, T, x_s) \quad (3.62)$$

sendo $\hat{f}_{i,l}$ e $\hat{f}_{i,s}$ as fugacidades das fases líquida e sólida da espécie i .

No modelo de Coutinho *et al.* (2006), a fugacidade da fase j é descrita como

$$\hat{f}_{i,j}(P, T, x_j) = x_{i,j} \gamma_{i,j} f_{i,j}^o \quad (3.63)$$

em que $x_{i,j}$ é a fração molar da espécie i na fase j , $\gamma_{i,j}$ é o coeficiente de atividade e $f_{i,j}^o$ é a fugacidade do componente puro i de cada fase j . A fugacidade do sólido puro é obtida da fugacidade do líquido puro, com

$$\frac{f_{i,l}^o}{f_{i,s}^o} = \exp \left[\frac{\Delta \hat{H}_i^{f,o}}{\Re T_i^f} \left(\frac{T_i^f}{T} - 1 \right) + \frac{\Delta \hat{H}_i^{tr,o}}{\Re T_i^{tr}} \left(\frac{T_i^{tr}}{T} - 1 \right) \right] \quad (3.64)$$

onde \hat{H} é a entalpia molar, e os índices f e tr indicam fusão e transição de fase. As propriedades de fusão e transição são determinadas com as correlações descritas por Coutinho *et al.* (2006).

Ao igualar as fugacidades, define-se um coeficiente de distribuição de cada espécie i , ou a razão de equilíbrio sólido líquido (SL),

$$K_i^{SL} = \frac{x_{i,s}}{x_{i,l}} = \frac{\gamma_{i,l} f_{i,l}^o}{\gamma_{i,s} f_{i,s}^o} \quad (3.65)$$

De acordo com Coutinho *et al.*(2006), o coeficiente de ativação do sólido $\gamma_{i,s}$ é calculado usando o modelo UNIQUAC modificado. Já para a fase líquida, a equação de estado de Peng-Robinson é utilizada e o coeficiente de atividade da fase líquida pode ser descrito como

$$\gamma_{i,l} = \frac{f_{i,l}}{f_{i,l}^o x_{i,l}} = \frac{\varphi_{i,l}}{\varphi_{i,l}^o} \quad (3.66)$$

sendo $\varphi_{i,l}$ e $\varphi_{i,l}^o$ os coeficientes de fugacidades do componente i da fase líquida e do componente i puro na fase líquida, respectivamente, determinados de acordo com a equação de Peng-Robinson, com

$$\ln \varphi_{i,l} = \frac{b_i}{b_{l,m}} (Z_l - 1) - \ln(Z_l - \beta_{Z_l}) - \frac{\alpha_{z_l}}{2\sqrt{2} \beta_{Z_l}} \left[\frac{2 \sum_{j=1}^{N_c} x_{i,l} \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij})}{a_{l,m}} - \frac{b_i}{b_{l,m}} \right] \ln \left[\frac{Z_l + (1 + \sqrt{2}) \beta_{Z_l}}{Z_l + (1 - \sqrt{2}) \beta_{Z_l}} \right] \quad (3.67)$$

Assim, coeficiente de distribuição se torna

$$K_i^{SL} = \frac{x_{i,s}}{x_{i,l}} = \frac{\hat{\varphi}_{i,l}}{\varphi_{i,l}^o \gamma_{i,s}} \exp \left[\frac{\Delta \hat{H}_i^{f,o}}{\mathfrak{R} T_i^f} \left(\frac{T_i^f}{T} - 1 \right) + \frac{\Delta \hat{H}_i^{tr,o}}{\mathfrak{R} T_i^{tr}} \left(\frac{T_i^{tr}}{T} - 1 \right) \right] \quad (3.68)$$

Para a solução desta equação, utiliza-se do método de substituição sucessiva e para encontrar suas raízes emprega-se o método de Newton-Raphson. O critério de convergência para o método iterativo é um número máximo de iterações (Da Silva *et al.*, 2017) e para verificar se houve convergência determina-se a variação da composição molar do sólido é menor do que uma determinada tolerância.

Ao final do cálculo *Flash*, é fornecido a fração molar de cada espécie i em cada fase j , $x_{i,j}$, e a fração molar de cada fase χ_j . Com estes valores é possível saber se há sólido na mistura e, assim, calcular todas as propriedades da mistura.

3.5. Propriedades

Uma vez conhecendo a frações molares das espécies i em cada fase j é possível determinar as propriedades, as quais são apresentadas a seguir. O procedimento utilizado aqui foi recomendado por Fleming (2018). A densidade e a condutividade térmica são determinadas baseadas em propriedades reduzidas

(Paradela *et al.*, 2005). A entalpia e calor específico à pressão constante são obtidos da equação de estado de Peng-Robinson (Sandler, 2006) e a viscosidade com a correlação empírica de Lohrenz, Bray & Clark (Lohrenz *et al.*, 1964).

Na abordagem de Paradela *et al.* (2005), a propriedade reduzida X_r é obtida a partir de 3 propriedades reduzidas X_{rn} para cada referência n e do fator acêntrico ω_n de cada propriedade de referência n , com $n = 1,2,3$ (ver Apêndice).

A partir de uma expansão em série de Taylor até a segunda derivada, a propriedade reduzida é obtida com

$$X_r = X_{r1} + \frac{X_{r2} - X_{r1}}{\omega_2 - \omega_1} (\omega_j - \omega_1) + \frac{\left(\frac{X_{r3} - X_{r1}}{\omega_3 - \omega_1} - \frac{X_{r2} - X_{r1}}{\omega_2 - \omega_1} \right)}{\omega_3 - \omega_2} (\omega_j - \omega_1)(\omega_j - \omega_2) \quad (3.69)$$

O fator acêntrico da fase j é obtido ponderando o fator acêntrico de cada espécie i com a sua respectiva fração molar da espécie i na fase j , $x_{i,j}$

$$\omega_j = \sum_i x_{i,j} \omega_i \quad (3.70)$$

3.5.1. Densidade

Para determinar as densidades de cada fase, primeiro, calcula-se 3 densidades de referências ($\rho_{r,n}$) dados com

$$\rho_{r,n} = \frac{A_\rho}{10^3 B_\rho^{1+[1-T/C_\rho]^{D_\rho}}} \quad ; \quad n = 1, 2, 3 \quad (3.71)$$

sendo os coeficientes A_ρ, B_ρ, C_ρ e D_ρ dependentes da temperatura, os quais encontram-se no Apêndice. A seguir obtém-se a densidade reduzida utilizando a Eq.(3.69).

A densidade do líquido, ρ_l , é

$$\rho_l = \frac{\rho_r}{Vc_l} \quad (3.72)$$

onde Vc_l é o volume crítico do líquido, obtido em função das frações molares de cada espécie i na fase líquida $x_{i,l}$ e os volumes críticos de cada espécie Vc_i

$$V_{c,l} = \sum_i \sum_k x_{i,l} x_{k,l} V_{c_{ik}} \quad (3.73)$$

$$V_{c_{ik}} = 0,125(V_{c_i}^{1/3} + V_{c_k}^{1/3})^3 \quad (3.74)$$

Para definir a densidade do sólido ρ_s repete-se o mesmo procedimento que foi feito para a densidade do líquido, porém utiliza a composição molar do sólido $x_{i,s}$ e, ao final, faz-se uma correção de 10% (Fleming, 2018), sendo assim,

$$\rho_s = 1,1 \rho_s \quad (3.75)$$

3.5.2. Condutividade térmica

A condutividade térmica de cada fase também é determinada utilizando o modelo de Paradela *et al.* (2005), a partir da condutividade térmica reduzida, Eq. (3.69), a qual é obtida utilizando 3 propriedades de referência ($k_{r,n}$)

$$k_{r,n} = A_k + B_k T + C_k T^2 \quad ; \quad n = 1,2,3. \quad (3.76)$$

onde os parâmetros A_k , B_k e C_k encontram-se no Apêndice.

A condutividade térmica do líquido, k_l , depende da temperatura crítica $T_{c,l}$, do volume crítico $V_{c,l}$ e da massa molar da fase líquida.

$$k_l = k_r \frac{T_{c,l}^{1/2}}{V_{c,l}^{2/3} M M_l^{1/2}} \quad (3.77)$$

Vélez *et al.* (2015) propõe que a condutividade térmica da fase sólida para misturas de *n-alcenos* seja entre duas a três vezes o valor da condutividade da fase líquida. Aqui utilizou-se o fator 2.

$$k_s = 2 k_l \quad (3.78)$$

3.5.3. Entalpia

A entalpia das fases líquida e sólida são obtidas utilizando a equação de estado de Peng-Robinson (Sandler, 2006).

A entalpia molar da fase líquida é composta por uma parcela de gás ideal \hat{H}_l^{GI} e outra de parcela residual \hat{H}_l^R . Uma propriedade termodinâmica de uma substância ou mistura é determinada como gás ideal quando o conjunto de suas moléculas possuem interações muito similares entre si, podendo ser esta mistura aproximada nas formulações como um gás ideal. Já a propriedade residual é descrita baseado no quanto uma propriedade termodinâmica real de uma mistura se comporta de forma distante de uma propriedade de gás ideal. Sendo assim,

$$\hat{H}_l(P, T, x_l) = \hat{H}_l^{GI}(P, T, x_l) + \hat{H}_l^R(P, T, x_l) \quad (3.79)$$

A entalpia de gás ideal é calculada baseada em uma pressão e temperatura de referência, P_0 e T_0 como

$$\hat{H}_l^{GI}(P, T, x_l) = \sum_{i=1}^{N_c} x_{i,l} \left[\hat{H}_i^{GI}(P_0, T_0) + \int_{T_0}^T (\hat{c}_p)_i^{GI} dT \right] \quad (3.80)$$

onde $(\hat{c}_p)_i^{GI}$ é a capacidade calorífica molar à pressão constante para o componente i da mistura, detalhada na próxima seção. Para este modelo foi usado como referência 1 atm e 298 K.

A entalpia residual molar de uma fase j pode ser obtida da variação de entalpia molar entre a pressão P e a pressão de referência P_0 , sendo dada por:

$$\hat{H}_j^R = [\hat{H}_{j_P} - \hat{H}_{j_{P_0}}]_T = \int_{P_0}^P \left(\frac{\partial \hat{H}_j}{\partial P} \right)_T dP \quad (3.81)$$

onde \hat{H}_{j_P} é a entalpia molar da fase j , na pressão P , $\hat{H}_{j_{P_0}}$ é a entalpia molar na pressão de referência P_0 . Utilizando a equação de estado de Peng-Robinson, obtém-se

$$\hat{H}_j^R = \mathfrak{R} T (Z_j - 1) + \frac{T \frac{da_{jm}}{dT} - a_{jm}}{2\sqrt{2} b_{jm}} \ln \left(\frac{Z_j + (1 + \sqrt{2}) \beta_{Z_j}}{Z_j + (1 - \sqrt{2}) \beta_{Z_j}} \right) \quad (3.82)$$

onde \mathfrak{R} é a constante universal dos gases, Z_j é o fator de compressibilidade da fase j .

A derivada a_{jm} com a temperatura é

$$T \left(\frac{da_{jm}}{dT} \right) = \sum_{i=1}^{N_c} \sum_{k=1}^{N_c} \frac{x_{i,j} x_{k,j} \sqrt{a_i a_k}}{2} \left(\frac{da_i}{dT} \frac{T}{a_i} + \frac{da_k}{dT} \frac{T}{a_k} \right) (1 - k_{ij}) \quad (3.83)$$

$$\frac{da_i}{dT} \frac{T}{a_i} = - \left(\frac{T}{T_{c,i}} \right)^{1/2} \frac{m_{Z,i}}{\Omega_i} \quad (3.84)$$

A entalpia molar para a fase do sólido, é dada por

$$\begin{aligned} \hat{H}_s(T, P, x_s) = & \sum_{i=1}^{N_c} x_{i,s} \int_{T_0}^T (\hat{c}_p)_i^{GI} dT + \hat{H}^R(T, P, x_s) \\ & - \int_{T^f}^T [(\hat{c}_p)_i^L - (\hat{c}_p)_i^S] dT - \Delta \hat{H}_i^f(P, T, x_s) \\ & - \Delta \hat{H}_i^{tr}(P, T, x_s) + \hat{H}^E(T, x_s) \end{aligned} \quad (3.85)$$

com $\Delta \hat{H}^f$ sendo a entalpia molar de fusão e $\Delta \hat{H}^{tr}$ a entalpia molar de transição de fase. Para completar a definição a entalpia molar da fase sólida é preciso determinar a entalpia de excesso

$$\hat{H}^E = -\mathfrak{R}T^2 \sum_{i=1}^{N_c} x_i \left(\frac{\partial \ln(\gamma_i^s)}{\partial T} \right)_{P,x} \quad (3.86)$$

com o coeficiente de atividade γ_i sendo a razão que determina a fugacidade de uma mistura em relação a uma mistura ideal.

Para obter a entalpia mássica de cada fase j [J/kg], tem-se

$$h_j(T, P) = \frac{\hat{H}_j}{MM_j} \quad (3.87)$$

com MM sendo a massa molecular em [kg/mol].

O fator de expansão térmica $\hat{\beta}_j$ é

$$\hat{\beta}_j = -\frac{1}{\rho_j} \left(\frac{\partial \rho_j}{\partial T} \right)_P = \frac{1}{T} \left[1 + \frac{T}{Z_j} \left(\frac{\partial Z_j}{\partial T} \right)_P \right] \quad (3.88)$$

$$\left(\frac{\partial Z_j}{\partial T} \right)_P = \frac{\left(\frac{d\alpha_{Z_j}}{dT} \right)_P (\beta_{Z_j} - Z_j) + \left(\frac{d\beta_{Z_j}}{dT} \right)_P \xi_{Z_j}}{3 Z_j^2 + 2 Z_j (\beta_{Z_j} - 1) + (\alpha_{Z_j} - 2\beta_{Z_j} - 3\beta_{Z_j}^2)} \quad (3.89)$$

onde

$$\left(\frac{d\alpha_{z_j}}{dT}\right)_p = \frac{\alpha_{z_j}}{T} \left[-2 + \frac{T}{a_{j_m}} \left(\frac{da_{j_m}}{dT}\right)\right] \quad (3.90)$$

$$\left(\frac{d\beta_z}{dT}\right)_p = -\frac{\beta_z}{T} \quad (3.91)$$

$$\xi_{z_j} = 2Z_j(3\beta_{z_j} + 1) - Z_j^2 + (\alpha_{z_j} - 2\beta_{z_j} - 3\beta_{z_j}^2) \quad (3.92)$$

3.5.4. Capacidade térmica a pressão constante

Para determinar a capacidade térmica a pressão constante do líquido e do sólido, é preciso calcular a derivada da entalpia descrita na seção anterior em relação à temperatura.

O \hat{c}_p molar do líquido é composto por uma parcela do gás ideal e uma parcela residual. O \hat{c}_p molar do gás ideal é obtido através de um polinômio em função da temperatura,

$$(\hat{c}_p)_i^{GI} = B_i + 2C_iT + 3D_iT^2 + 4E_iT^3 + 5F_iT^4 \quad (3.93)$$

com os coeficientes desta equação representados de (3.94) a (3.98), em função do número de carbono do componente i , NC_i ,

$$B_i = -7,100555 \times 10^{-4}NC_i - 1,201093 \times 10^{-4} \quad (3.94)$$

$$C_i = 1,416221 \times 10^{-5}NC_i + 2,669830 \times 10^{-6} \quad (3.95)$$

$$D_i = -3,149971 \times 10^{-9}NC_i + 4,003664 \times 10^{-10} \quad (3.96)$$

$$E_i = 3,489865 \times 10^{-13}NC_i - 1,321624 \times 10^{-13} \quad (3.97)$$

$$F_i = -1,105366 \times 10^{-17}NC_i + 8,714208 \times 10^{-18} \quad (3.98)$$

Já o termo residual da capacidade calorífica à pressão constante do líquido é calculado como

$$\begin{aligned}
& (\hat{c}_p)^R \\
&= \frac{T^2 \frac{d^2 a_{jm}}{dT^2}}{2\sqrt{2}b_{jm}} \ln \left[\frac{(Z_j + (1 + \sqrt{2})\beta_{Z_j})}{(Z_j + (1 - \sqrt{2})\beta_{Z_j})} \right] + \Re \left[(Z_j - 1) + T \left(\frac{\partial Z_j}{\partial T} \right)_P \right] \\
&- \frac{T \frac{da_{jm}}{dT} - a}{b_{jm}} \left\{ \frac{Z_j + T \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_P}{[Z_j + (1 + \sqrt{2})\beta_{Z_j}][Z_j + (1 - \sqrt{2})\beta_{Z_j}]} \right\} \frac{\beta_{Z_j}}{T}
\end{aligned} \quad (3.99)$$

em que

$$\begin{aligned}
T^2 \left(\frac{d^2 a_{jm}}{dT^2} \right) &= \sum_{i=1}^{N_c} \sum_{k=1}^{N_c} \frac{x_{i,j} x_{k,j} \sqrt{a_i a_k}}{2} \left[\left(\frac{d^2 a_i T^2}{dT^2 a_i} + \frac{d^2 a_k T^2}{dT^2 a_k} \right) \right. \\
&\quad \left. - \frac{1}{2} \left(\frac{da_i T}{dT a_i} - \frac{da_k T}{dT a_k} \right)^2 \right] (1 - k_{ij})
\end{aligned} \quad (3.100)$$

e

$$\frac{d^2 a_i T^2}{dT^2 a_i} = \frac{m_{Z,i}(1 + m_{Z,i})}{2} \left(\frac{T}{T_{c,i}} \right)^{1/2} \frac{m_{Z,i}}{\Omega_i^2} \quad (3.101)$$

Assim, o termo calor específico molar do líquido é dado por

$$(\hat{c}_p)_l = \sum_{i=1}^{N_c} (\hat{c}_p)_i^{GI} + (\hat{c}_p)^R \quad (3.102)$$

Para o sólido, além dos termos de gás ideal e residual, há também o termo de excesso

$$(\hat{c}_p)_s^E = - \left[2\Re T \sum_{i=1}^{N_c} x_i \left(\frac{\partial \ln(\gamma_i)}{\partial T} \right)_{P,x} + \Re T^2 \sum_{i=1}^{N_c} x_i \left(\frac{\partial^2 \ln(\gamma_i)}{\partial T^2} \right)_{P,x} \right] \quad (3.103)$$

Nesta modelagem, despreza-se o termo de mistura ideal, pois seu valor é desprezível comparado aos outros. Sendo assim, para a capacidade calorífica molar para o sólido é

$$(\hat{c}_p)_s = \sum_{i=1}^{N_c} (\hat{c}_p)_i^{GI} + (\hat{c}_p)_l^R + (\hat{c}_p)_s^E \quad (3.104)$$

Para obter a capacidade calorífica à pressão constante de cada fase j [$J/kg \cdot K$] é preciso utilizar a equação (3.105),

$$c_{p,j} = \frac{(\hat{c}_p)_j}{\sum_i x_{i,j} M M_i} \quad (3.105)$$

Por fim, para determinar a propriedade da mistura, utiliza-se da equação

$$c_{p,m} = \sum_j B_j c_{p,j} \quad (3.106)$$

em que $c_{p,j}$ é a capacidade calorífica à pressão constante do sólido e do líquido ($j = l, j = s$).

3.5.5. Viscosidade

No presente trabalho, a mistura se comporta como fluido Newtoniano, ou seja, a viscosidade é função apenas da pressão, temperatura e composição. Para seu cálculo, utilizou-se da correlação empírica de Lohrenz, Bray & Clark (Lohrenz *et al.*, 1964). Primeiro, é necessário o uso da temperatura reduzida, $T_{r,i}$, e pressão reduzida, $P_{r,i}$, de cada componente i ,

$$T_{r,i} = \frac{T}{T_{c,i}} \quad (3.107)$$

$$P_{r,i} = \frac{P}{P_{c,i}} \quad (3.108)$$

sendo $T_{c,i}[K]$ e $P_{c,i}[atm]$ a temperatura crítica e a pressão crítica de cada componente i . Calcula-se a viscosidade à baixa pressão, μ^* , de cada componente da mistura,

$$\mu_i^* \eta_i = 34 \times 10^{-5} T_{r,i}^{0,94}, \quad T_{r,i} < 1,5 \quad (3.109)$$

$$\mu_i^* \eta_i = 17,78 \times 10^{-5} (4,58 T_{r,i}^{0,94} - 1,67), \quad T_{r,i} > 1,5 \quad (3.110)$$

com

$$\eta_i = \frac{T_{c,i}^{1/6}}{MM_i^{1/2} P_{c,i}^{2/3}} \quad (3.111)$$

e MM_i [g/mol] a massa molecular de cada componente. Em seguida, calcula-se a viscosidade do estado gasoso para a mistura, μ^* ,

$$\mu^* = \frac{\sum_i x_i \mu_i^* \sqrt{MM_i}}{\sum_i x_i \sqrt{MM_i}} \quad (3.112)$$

Mais adiante, é preciso empregar a temperatura reduzida, $T_{r,m}$, massa específica reduzida, $\rho_{r,m}$, a massa molecular, MM_T , todos sendo calculados para a mistura,

$$T_{r,m} = \frac{T}{\sum_i x_i T_{c,i}} \quad (3.113)$$

$$\rho_{r,m} = \frac{\rho(P, T, x_i)}{\rho'_c} \quad (3.114)$$

em que a densidade crítica ρ'_c é

$$\rho'_c = \frac{\sum_i x_i MM_i}{V_{c,m}} \quad (3.115)$$

sendo calculada em função do volume crítico da mistura para a viscosidade, $V_{c,\mu}$, com componentes compostos por C_{7+} .

$$V_{c,\mu} = 1,3468 + 0,00094404 MM_{C_7} - 1,72651 S_{C_7} + 0,0044083 MM_{C_7} S_{C_7} \quad (3.116)$$

com MM_{C_7} [kg/kgmol] sendo a massa molecular média dos componentes acima de C_7 e S_{C_7} a densidade adimensional da mistura.

$$MM_{C_7} = \frac{\sum_i x_i MM_i}{\sum_i x_i}; i = 7, N_c \quad (3.117)$$

$$S_{C_7} = \frac{\rho(P, T, x_i)}{\rho_{ref}} \quad (3.118)$$

Por fim, sendo

$$\begin{aligned} \xi_{\mu} = & 0,094754 + 0,062016\rho_r - 0,0010273T_{r,m}^{-2,0183}MM_T^{0,44620}\rho_{r,m}^2 \\ & + 0,00040403T_{r,m}^{-2,4706}MM_T^{0,19188}\rho_{r,m}^3 \\ & + 0,000086159T_{r,m}^{-1,1577}MM_T^{0,58683}\rho_{r,m}^4 \end{aligned} \quad (3.119)$$

e

$$\eta = \frac{\sum_i x_i T_{c,i}^{1/6}}{\sum_i x_i MM_i^{1/2} \sum_i x_i P_{c,i}^{2/3}} \quad (3.120)$$

é definida a viscosidade absoluta da mistura $\mu_m [mPa.s]$, a qual corresponde a viscosidade da fase líquida.

$$\mu_m = \mu_l = \mu^* + \frac{\xi_{\mu}^4 - 10^{-4}}{\eta} \quad (3.121)$$

4. Modelagem Numérica

A metodologia numérica empregada para resolver as equações do modelo proposto no capítulo anterior é baseada no método de Volumes Finitos (Patankar, 1980), o qual consiste em distribuir volumes de controle pelo domínio e associar um ponto nodal principal P a cada volume (Figura 4.1). O ponto nodal principal possui vizinhos oeste e leste (W e E), onde letras maiúsculas indicam pontos nodais e letras minúsculas correspondem as faces do volume de controle (w e e). No presente trabalho emprega-se uma malha deslocada para velocidade e grandezas escalares, de acordo com recomendação de Patankar (1980) para evitar o problema do “tabuleiro de xadrez” com soluções fisicamente irreais. O método consiste em integrar as equações de conservação em cada volume, garantindo conservação global das grandezas de interesse, onde J_w e J_e ilustrados na Figura 4.1 são os fluxos que cruzam as faces dos volumes de controle, os quais possuem tamanho Δz_p , com distância entre faces iguais a δz_w e δz_e correspondentes aos lados oeste e leste, respectivamente.

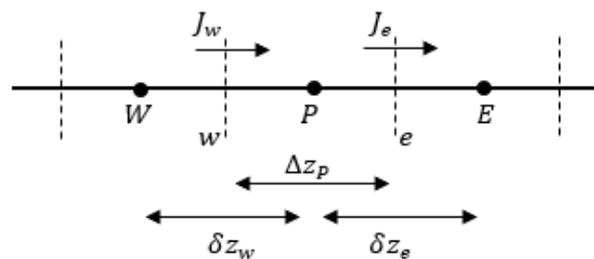


Figura 4.1: Fluxo nas faces.

Detalhes da formulação utilizada neste trabalho são apresentados a seguir. Inicialmente apresenta-se as equações de conservação discretizadas, considerando as propriedades conhecidas. Estas são determinadas em função da pressão, temperatura e composição e são interpoladas de uma tabela, gerada de acordo com o modelo termodinâmico descrito no capítulo anterior.

4.1. Malha

Considerando-se que a presente metodologia foi desenvolvida para dutos, e portando o sistema de coordenadas utilizado é cilíndrico, ilustra-se na Figura 4.2 um volume de controle infinitesimal, com $\Delta\theta = 1$. Porém, devido à simetria angular, utiliza-se $\Delta\theta = 2\pi$. Com isto, o volume de controle é descrito por

$$\Delta V_p = 2\pi r_p \Delta r_p \Delta z_p \quad (4.1)$$

com r_p sendo o raio do ponto principal do volume de controle, Δr_p sendo a variação do volume na direção radial e Δz_p a variação do volume na direção axial.

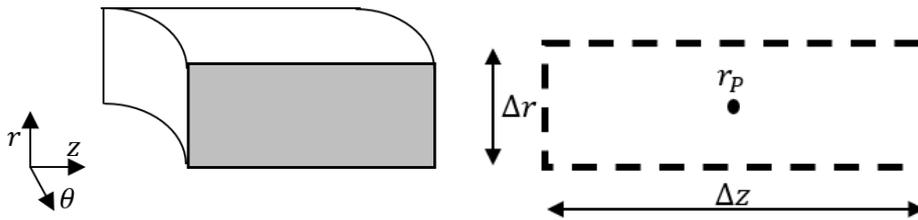


Figura 4.2: Volume de controle finito.

A coordenada $z_f(i_f)$ de cada face da malha (Figura 4.3) é obtida por

$$z_f(i_f) = L \left(\frac{i_f - 2}{N_f - 2} \right)^{\alpha_z}; \quad 2 \leq i_f \leq N_z \quad (4.2)$$

onde L é o comprimento da direção axial e α_z um fator de ajuste/refino de malha, N_z é o número total de pontos na direção axial. Já a coordenada do ponto nodal é

$$z(i_p) = \frac{1}{2} [z_f(i_p) + z_f(i_p + 1)]; \quad 2 \leq i_p \leq N_z - 1 \quad (4.3)$$

$$z(1) = z_f(2) \quad ; \quad z(N_z) = z_f(N_z) \quad (4.4)$$

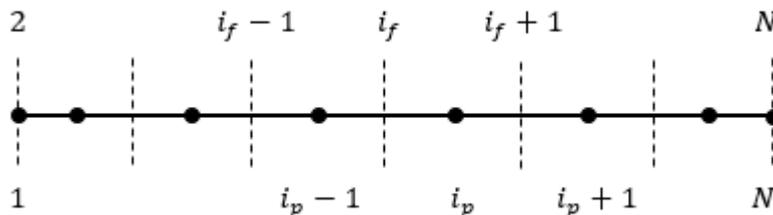


Figura 4.3: Malha axial.

Um procedimento análogo é empregado para a direção radial (Figura 4.4),

$$r_f(j_f) = R_{in} + (R_{ex} - R_{in}) \left(\frac{j_f - 2}{N_r - 2} \right)^{\alpha_r} ; \quad 2 \leq j_f \leq N_r \quad (4.5)$$

onde $R_{in} = 0$, $R_{ex} = D/2$ para o caso de duto circular e $R_{in} = D/2$ ou $R_{ex} = D_{ex}/2$ no caso anular. A coordenada radial correspondente à interface do depósito é coincidente com a face do volume de controle e recebe a nomenclatura R_d , com índice $j_d(i_p)$ (Figura 4.4).

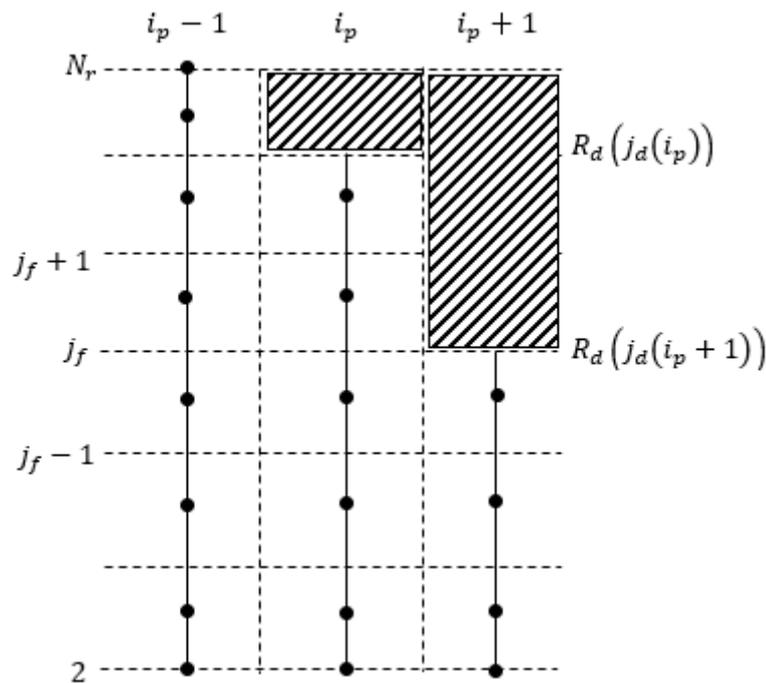


Figura 4.4: Detalhe da malha com depósito (duto circular).

4.2. Velocidade

Como visto no capítulo 3, o campo de velocidade é descrito com um perfil imposto na direção radial, sendo o valor da velocidade média \bar{V} determinado numericamente baseado na vazão imposta na entrada. Ao longo do domínio a massa específica da mistura ρ_m varia em função da pressão e temperatura e ao ocorrer a deposição, o diâmetro e área de cada seção transversal também variam. Sendo assim, a velocidade média na face w do volume de controle é

$$\bar{V}_w = \frac{\dot{m}}{\rho_{m_w} A_{t_w}} \quad (4.6)$$

sendo A_{t_w} a área livre da seção transversal, na coordenada axial correspondente a face w .

Para o caso de duto circular, tem-se

$$A_{t_w} = \sum_{j=2}^{j_d} d A_t \quad ; \quad d A_t = 2 \pi r_p \Delta r_p \quad (4.7)$$

$$\bar{\rho}_{m_w} = \frac{1}{A_{t_w}} \sum_{j=2}^{j_d} \rho_{m_w} d A_t \quad ; \quad \bar{\rho}_{m_w} = \frac{\rho_P \Delta r_P + \rho_S \Delta r_S}{2 \delta r_S} \quad (4.8)$$

4.3. Pressão

A pressão é obtida a partir da equação de conservação de quantidade de movimento linear, Eq. (3.21), a qual é integrada a partir da fronteira onde a pressão é imposta. Considerando que a pressão na saída do duto é prescrita, tem-se, para uma malha deslocada,

$$\bar{P}_W = \bar{P}_P + \bar{\rho}_{m_w} (g \operatorname{sen} \theta) \delta z_w + f_w \bar{\rho}_{m_w} \frac{\bar{V}_w^2}{2} \frac{\wp_{m_w}}{A_{t_w}} \Delta z_w \quad (4.9)$$

sendo o fator de atrito f_w calculado em função do número de Reynolds, avaliado na coordenada axial da face w , assim como o perímetro molhado \wp_{m_w} . Para duto circular,

$$\wp_{m_w} = 2 \pi R_d \quad (4.10)$$

4.4. Temperatura

Para determinar a temperatura, utiliza-se a equação da energia, equação (3.36), em todo o domínio, sendo que dentro do depósito a velocidade é nula. Neste caso, a equação é bidimensional e a equação de discretização para o volume de controle ilustrado na Figura 4.5 é

$$a_P T_P = a_N T_N + a_S T_S + b_T \quad (4.11)$$

em que a_P é o coeficiente principal da equação,

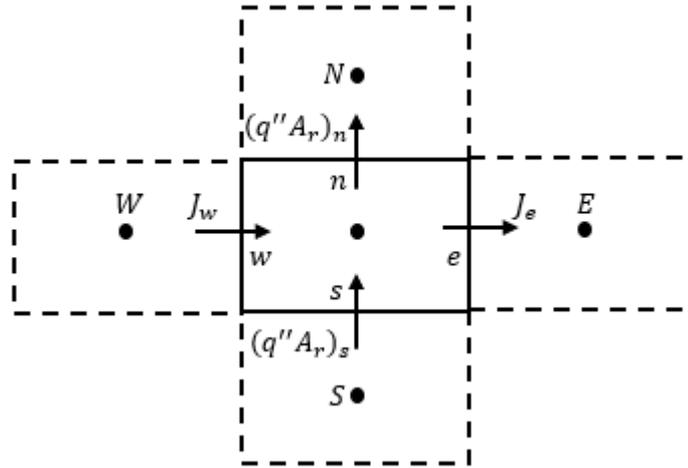


Figura 4.5: Balanço de energia para um volume de controle 2D.

$$a_p = a_n + a_s + a_w + a_e + a_p^o \quad (4.12)$$

a_N e a_S são os coeficientes difusivos norte e sul, determinados utilizando diferença central, como

$$a_N = \left(\frac{k_m dA_r}{\delta r} \right)_n, \quad a_S = \left(\frac{k_m dA_r}{\delta r} \right)_s \quad (4.13)$$

onde os subscritos minúsculos indicam que os parâmetros são calculados nas faces dos volumes de controle. $dA_r = 2 \pi r \Delta z$ é a área que o fluxo radial cruza. A condutividade térmica da mistura k_m na face é determinada utilizando resistência equivalente

$$\frac{k_{m_s}}{\delta r_s} = \frac{1}{\frac{k_{m_p}}{\Delta r_p/2} + \frac{k_{m_s}}{\Delta r_s/2}} \quad (4.14)$$

a_W é o coeficiente convectivo que entra no volume de controle (face w), determinado com o esquema *Upwind*

$$a_W = \rho_{m_w} c_{p m_w} V_{z_w} dA_{t_w} \quad (4.15)$$

a_p^o é o coeficiente temporal avaliando no instante de tempo anterior, representado pelo subscrito o

$$a_p^o = \rho_{m_p}^o c_{p m_p}^o dV_P \quad ; \quad dV_P = r_p \Delta r_p \Delta z_p \quad (4.16)$$

Já o termo b_T é considerado como o termo fonte da equação da energia, sendo descrito por

$$b_T = S_c \Delta V_P + a_W T_W + a_P^o T_P^o \quad (4.17)$$

em que T_W é a temperatura calculada no ponto do volume de controle oeste W e T_P^o é a temperatura do ponto nodal do instante de tempo anterior, e

$$S_c = T_P \hat{\beta}_{m_P} \left(\frac{\bar{P}_P - \bar{P}_P^o}{\Delta t} - V_{z_w} \frac{\bar{P}_P - \bar{P}_W}{\Delta z_w} \right) - \rho_m \frac{(\hat{H}_{l_P} - \hat{H}_{s_P})}{MM_T} \left(\frac{\chi_{l_P} - \chi_{l_P}^o}{\Delta t} - V_{z_w} \frac{\chi_{l_P} - \chi_{l_W}}{\Delta z_w} \right) \quad (4.18)$$

Para determinar a temperatura, a equação discretizada, Eq. (4.10) é resolvida diretamente na direção radial, com o algoritmo de *Thomas*, *TDMA* (*Tri Diagonal Matrix Algorithm*) (Patankar, 1980) para matrizes tri diagonais, marchando na direção axial.

4.5. Interpolação Termodinâmica

Para tornar o procedimento mais eficiente, uma tabela termodinâmica é criada antes de iniciar a simulação, com todas as propriedades necessárias para a solução das equações de conservação em função da pressão, temperatura e composição, de acordo o modelo termodinâmico descrito no capítulo 3. Durante as simulações, todas as propriedades são obtidas através de interpolações na Tabela com os valores de pressão e temperatura de cada ponto nodal do domínio.

A Figura 4.6 ilustra um fluxograma de como é feita a interpolação para os valores das pressões disponíveis na tabela para obter a variável para a pressão no ponto nodal desejado. Para cada interpolação com a pressão, é feita uma interpolação para a temperatura do ponto em relação à temperatura disponível na tabela (Figura 4.7). E assim, é possível obter as variáveis oriundas do modelo termodinâmico para cada ponto nodal da discretização, sendo ϕ a variável termodinâmica de interesse, podendo ser a densidade da mistura, a viscosidade do líquido, a capacidade térmica à pressão constante da mistura, a condutividade térmica da mistura, o coeficiente de expansão térmica da mistura, a fração total de líquido presente na mistura e a entalpia de mudança de fase.

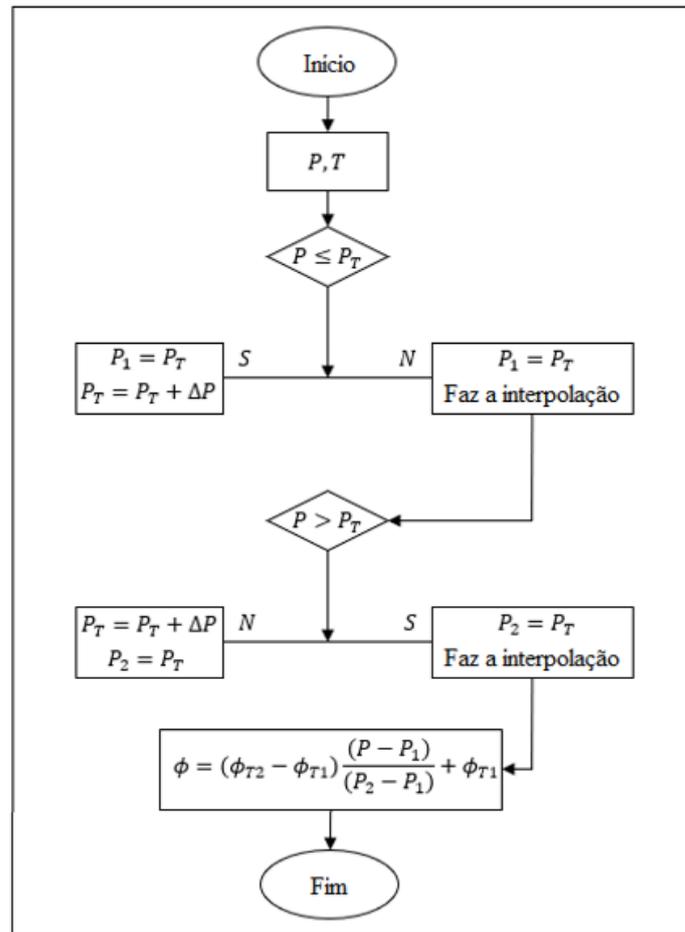


Figura 4.6: Interpolação para pressão.

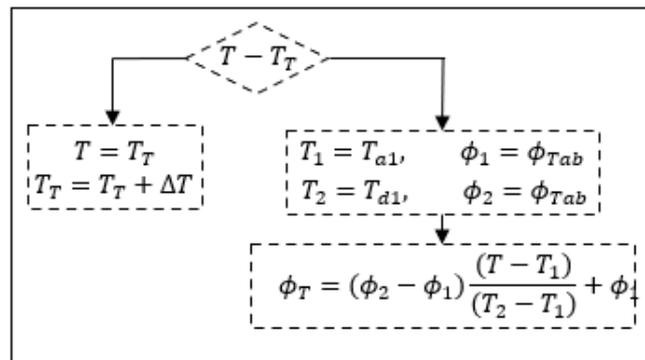


Figura 4.7: Interpolação da temperatura.

4.6. Procedimento de solução

Antes de iniciar o processo de solução, uma etapa de pré-processamento é necessária com a criação da tabela com as propriedades termodinâmica em função de pressão, temperatura e composição desejada. A Figura 4.8 apresenta o fluxograma para obter a solução, através da solução das equações apresentadas.

O procedimento para solução é descrito como:

- i) INPUT: Leitura de dados referentes as condições de contorno, parâmetros numéricos para a solução do problema, e tabela termodinâmica.
- ii) Geração da geometria e a malha.
- iii) Inicialização da pressão com os dados fornecidos na fronteira (entrada ou saída, dependendo do caso) e temperatura com a condição do ambiente externo.
- iv) Cálculo das propriedades termodinâmicas (ϕ) para todo o domínio a partir dos valores de pressão e temperatura. Determinação da fração de sólido.
- v) Avança um instante de tempo, enquanto $t < t_{final}$
- vi) Determinação do depósito a partir do campo de fração de sólido e área livre de escoamento.
- vii) Determinação do campo de velocidade, pressão e temperatura com a solução das equações de conservação.
- viii) Impressão da solução.
- ix) Atualização das propriedades termodinâmicas (ϕ) com os atuais campos de pressão e temperatura.
- x) Retorna ao item (v).

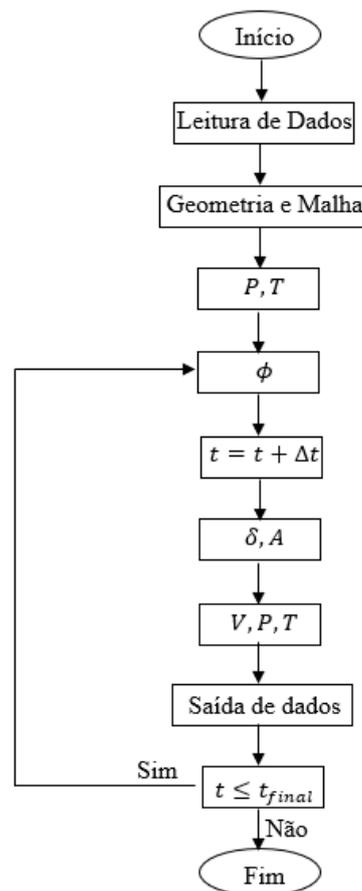


Figura 4.8: Procedimento de solução.

5. Resultados

Neste capítulo são analisados diferentes casos de deposição de parafina em tubulações, utilizando o modelo proposto neste trabalho.

O primeiro caso, corresponde a um teste laboratorial em um duto anular, com condições bem controladas e diversas grandezas medidas, o que permite avaliar a capacidade de previsão da presente estratégia de cálculo. A seguir, outros casos disponíveis na literatura, de escoamento em dutos circulares, foram selecionados e os resultados das previsões comparados com as respectivas referências.

5.1. Caso 1: Escoamento laminar em duto anular de laboratório

O primeiro caso analisado foi selecionado para permitir uma comparação com dados experimentais obtidos pelo grupo de pesquisa do LEF (Laboratório de Engenharia de Fluidos) do Departamento de Engenharia Mecânica, PUC-Rio. Este caso permite uma boa avaliação da presente modelagem, pois um experimento detalhado e bem controlado foi realizado, utilizando fluido bem caracterizado e condições de contorno bem definidas numa geometria relativamente simples. Medidas de temperatura foram realizadas, assim como a espessura do depósito ao longo da seção de teste em diferentes instantes de tempo. Os dados experimentais descritos a seguir encontram-se disponíveis em Veiga (2017) e Veiga *et al.* (2020). Visando reproduzir os dados experimentais, utilizou-se exatamente a mesma geometria, fluido e condições de contorno do que foi utilizado no laboratório. Essa mesma configuração foi simulada numericamente pelo grupo de pesquisa do LEF (Azevedo *et al.*, 2020), utilizando uma formulação 2D, resolvendo as equações completas de Navier-Stokes e energia, baseada no modelo de mistura, usando uma viscosidade dependente da fração de sólido e com a formulação termodinâmica como proposto por Fleming (2018). Estes dados numéricos também são utilizados aqui para a comparação do presente modelo.

A Figura 5.1 ilustra esquematicamente a seção de teste, a qual consiste em um duto anular, onde a mistura de multicomponentes escoar. A Tabela 5.1 apresenta

os dados geométricos e condições de contorno e a Tabela 5.2 exibe a composição do fluido. O duto do laboratório contém comprimento axial L , raio externo $r_{ex} = D_{ex}/2$ e raio interno $r_{in} = D/2$, iguais a 1,05 m, 17 mm e 9,5 mm, respectivamente (Tabela 3.1). O duto interno é feito de cobre ($k_{cobre} = 400 \text{ W/m/K}$) com 3,5 mm de espessura, e em seu interior escoava água fria, induzindo a formação do depósito ao longo de sua superfície. O duto externo do duto anular, que encontra-se aquecido, é feito de acrílico, possibilitando assim observar a formação de depósito na parede interna. A pressão na saída da seção de teste foi mantida igual a pressão atmosférica e impôs-se na entrada a vazão volumétrica \dot{V}_{in} (Tabela 3.1).

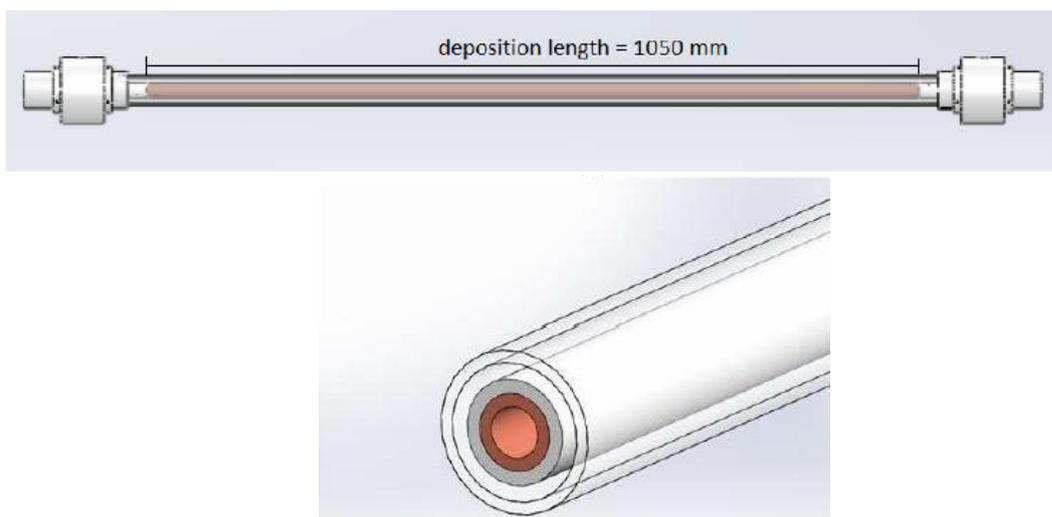


Figura 5.1: Representação esquemática do duto anular da seção de teste, fonte: Veiga (2017).

A variação temporal da temperatura da superfície do duto de cobre $T_w(t)$ foi medida experimentalmente, para ser possível reproduzir fielmente a experiência, sendo imposta como condição de contorno na simulação. A rampa térmica inicia com o valor da temperatura mais alta ($38 \text{ }^\circ\text{C}$) e decresce até em torno de $13,5 \text{ }^\circ\text{C}$, de acordo com

$$T_w(t) = \begin{cases} 311,31, & t < 3 \\ 0,1838t^2 - 5,0382t + 326,8143, & 3 \leq t \leq 16 \\ 0,00177t^2 - 0,16398t + 294,53297, & 16 \leq t \leq 50 \\ -0,00321066t + 290,6978394, & 50 \leq t \leq 1200 \\ 286,75, & t < 1200 \end{cases} \quad (5.1)$$

em que a T_w é a temperatura na parede resfriada expressão em K e em função do tempo t em segundos.

A seção de teste permanece imersa em um banho de fluido quente mantendo a temperatura da parede externa na mesma temperatura imposta na entrada do domínio do duto anular T_{in} , o que permite definir a temperatura do banho como condição de contorno na parede duto anular externo (Tabela 3.1).

Tabela 5.1 – Geometria e condições de contorno.

L (m)	r_{ex} (mm)	r_{in} (mm)	P_{saida} (kPa)	\dot{V}_{in} (lt/min)	T_{in} (°C)	$T_w(t)$ (°C)
1,05	17	9,5	101,325	3,5	38	~14

O fluido utilizado neste experimento é uma mistura de multicomponentes contendo um solvente $C_{12}H_{26}$ e parafina com componentes entre $C_{22}H_{46}$ e $C_{39}H_{80}$. A composição do fluido é descrita na Tabela 5.2. O fluido possui a temperatura de aparecimento de cristal (TIAC) de 36 °C e a temperatura em que há 2 % de fração de volume de sólido na mistura é de 34,5 °C, obtida com o presente modelo termodinâmico de Coutinho *et al.* (2006).

Tabela 5.2 – Composição do fluido do caso de escoamento laminar e duto anular.

Componente	Fração molar	Fração mássica	Componente	Fração molar	Fração mássica
$C_{12}H_{26}$	0,9030000	0,7970789	$C_{31}H_{64}$	0,0072000	0,0162991
$C_{22}H_{46}$	0,0000661	0,0001064	$C_{32}H_{66}$	0,0046300	0,0108178
$C_{23}H_{48}$	0,0004590	0,0007722	$C_{33}H_{68}$	0,0029100	0,0070106
$C_{24}H_{50}$	0,0024900	0,0043698	$C_{34}H_{70}$	0,0018100	0,0044921
$C_{25}H_{52}$	0,0070000	0,0127935	$C_{35}H_{72}$	0,0011300	0,0028866
$C_{26}H_{54}$	0,0121000	0,0229940	$C_{36}H_{74}$	0,0007200	0,0018916
$C_{27}H_{56}$	0,0156000	0,0307791	$C_{37}H_{76}$	0,0004710	0,0012717
$C_{28}H_{58}$	0,0160000	0,0327313	$C_{38}H_{78}$	0,0003160	0,0008761
$C_{29}H_{60}$	0,0138000	0,0292338	$C_{39}H_{80}$	0,0002070	0,0005890
$C_{30}H_{62}$	0,0105000	0,0230064			

Inicialmente, todo o sistema encontra-se na mesma temperatura de 38 °C, igual a temperatura da entrada e o fluido com escoamento em regime permanente. O processo se inicia com a introdução de água fria no duto interno.

As propriedades termodinâmicas iniciais foram determinadas a partir da temperatura na entrada (38 °C) e pressão atmosférica, sendo elas $\rho_m = 750,8 \text{ kg/m}^3$, $c_{pm} = 2101,8 \text{ J/K}$, $k_m = 0,13 \text{ W/m/K}$, $\mu_m = 0,00163 \text{ Pa s}$. O

número de Reynolds resultante na entrada, equação (3.17), corresponde a 650, caracterizando regime laminar de escoamento.

Antes de iniciar uma comparação com os dados numéricos 2D e experimentais disponíveis, realizou-se testes para a definição de parâmetros numéricos e uma vez definida a malha e passo de tempo, as previsões do modelo 1D são discutidas.

5.1.1. Definição de malha e passo de tempo

A malha utilizada contém 75 volumes de controle na direção axial e 60 volumes de controle para a direção radial. Está malha foi utilizada em trabalhos anteriores do grupo (Souza, 2014; Veiga *et al.*, 2020), tendo sido definida a partir de extensos testes de malha, e portanto este teste não foi repetido aqui.

Para determinar o passo de tempo necessário, foi realizado um teste de passo de tempo, a fim de obter independência da solução no passo de tempo. Empregou-se 4 passos de tempo, iguais a $\Delta t = 20$ s; 10 s; 0,1 s e 0,05 s com simulações até os 5 minutos iniciais, quando o transiente é mais rápido.

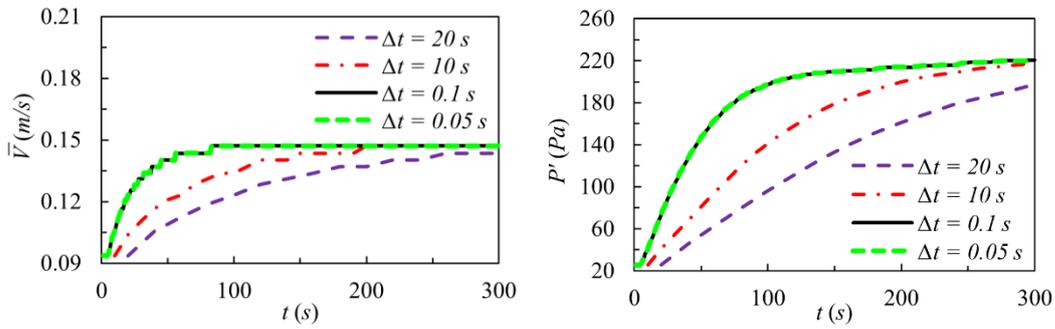
Para realizar este teste, selecionou-se avaliar a evolução temporal da velocidade média da seção transversal \bar{V} e pressão média relativa $P' = \bar{P} - P_{saida}$, em 2 coordenadas axiais, $z/L = 0,25$ e $0,75$, correspondendo a uma posição próximo à entrada e outra próximo à saída, Figura 5.2.

Avaliou-se também a evolução temporal da temperatura localizada na coordenada radial correspondente a metade do vão anular, em $r = [(r_{ex} - R)/2]$ e nas duas posições axiais $z/L = 0,25$ e $0,75$ (Figura 5.3).

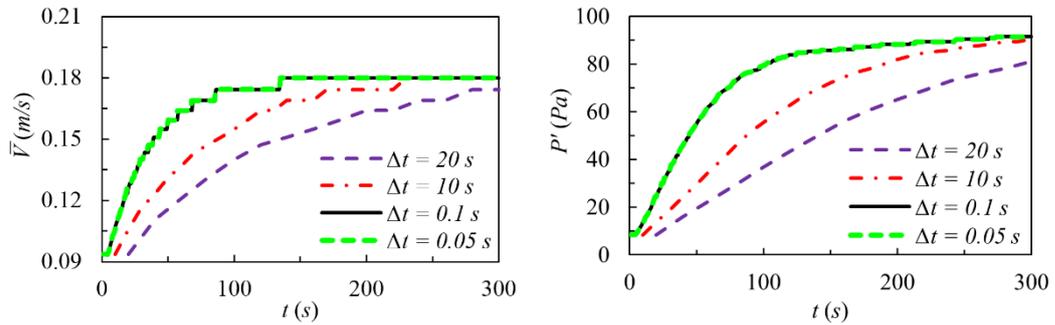
Finalmente, avaliou-se na Figura 5.4, a influência do passo de tempo na espessura do depósito δ , através da evolução temporal da espessura média ao longo da direção axial

$$\delta_m = \frac{1}{L} \int_L \delta dz \quad (5.2)$$

Como pode ser visto em todos os gráficos, percebe-se que a solução se torna independente do passo de tempo a partir da solução com Δt de 0,1 s, logo, este foi o passo de tempo escolhido para este caso.

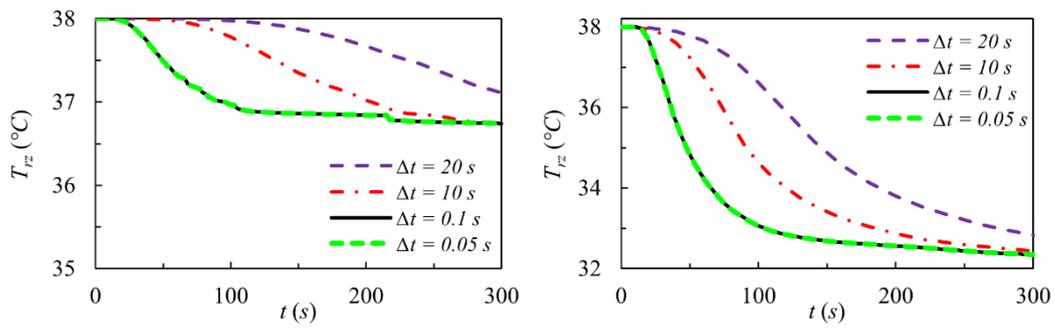


(a) $z/L=0,25$.



(b) $z/L=0,75$.

Figura 5.2: Influência do passo de tempo na velocidade média \bar{V} e pressão em (a) $z/L=0,25$ e (b) $z/L=0,75$.



(a) $z/L=0,25$.

(b) $z/L=0,75$.

Figura 5.3: Influência do passo de tempo na temperatura em $r = [(r_{ex} - R)/2]$ (a) $z/L=0,25$ e (b) $z/L=0,75$.

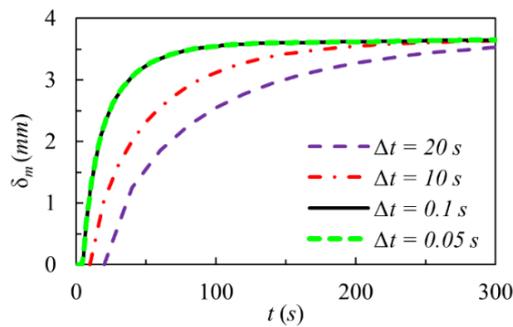


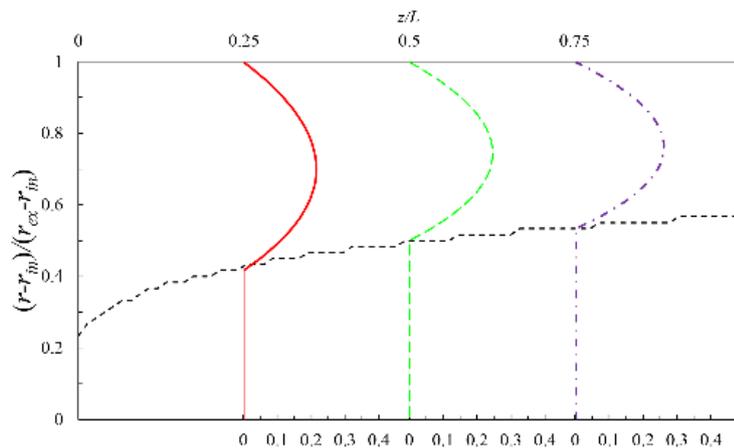
Figura 5.4: Influência do passo de tempo na espessura média do depósito.

5.1.2. Modelo proposto

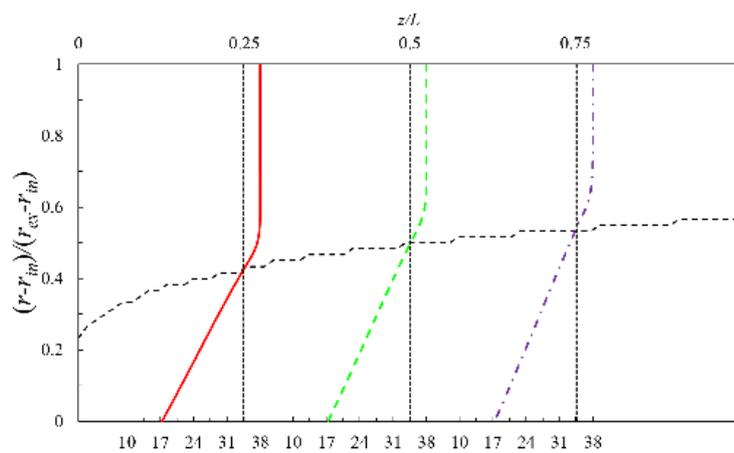
Uma vez definida a malha e o passo de tempo, simulou-se o escoamento com o modelo 1D proposto. Na Figura 5.6 é apresentado o perfil de velocidade, temperatura e fração de sólido para $t = 60$ s, 300 s, 600 s e 3600 s localizados em 3 coordenadas da direção axial, sendo $z/L = 0,25$, $z/L = 0,50$ e $z/L = 0,75$. Observe que há uma linha tracejada representando o depósito. Na Figura 5.5 observa-se o mesmo resultado quantitativo para a $t = 60$ s.

Analisando a Figura 5.6, pode-se observar que após 60 s há um pequeno crescimento da espessura do depósito à medida que o tempo passa. Pode-se notar ainda que a velocidade é nula dentro do depósito (Figura 5.6a), e como há um crescimento da espessura do depósito ao longo da direção axial, há uma redução da área livre de escoamento e a mistura é acelerada, conseqüentemente, a velocidade apresenta um perfil mais acentuado perto da saída. Analisando os perfis de temperatura (Figura 5.6b), observa-se um perfil aproximadamente linear dentro do depósito, indicando que a transferência de calor é devido à condução, já fora do depósito, o perfil de temperatura é aproximadamente uniforme, com temperatura próxima de 38°C , que é a temperatura da parede externa e do fluido na entrada da seção de teste, indicando a forte influência convectiva da troca de calor. A Figura 5.6c mostra que o depósito é formado onde o volume de fração de sólido é maior ou igual a 2%, critério adotado para definir a formação de depósito. Pode-se observar que a temperatura da interface é superior a TIAC, indicando que partículas de parafina sólida precipitaram, mas o volume de sólido formado ainda é baixo para configurar como sendo um depósito. Nota-se que conforme o tempo avança, ao ocorrer o resfriamento do fluido, partículas de sólido precipitam, aumentando a saturação de sólido e gerando aumento da espessura do depósito. Constata-se que inicialmente há uma taxa maior da troca de calor com a parede fria e com isso o volume de sólido presente na mistura cresce com uma taxa maior. Depois que o depósito começa a ser formado, há uma diminuição do crescimento da fração de sólido, pois o depósito serve como um isolante adicional, e a troca de calor é menor nos tempos finais. Os resultados obtidos indicam ainda que, devido à baixa temperatura da superfície do duto interno, a fração de sólido próximo à esta superfície é bem mais elevada, indicando um depósito mais denso. No entanto, devido à maior espessura do depósito próximo à

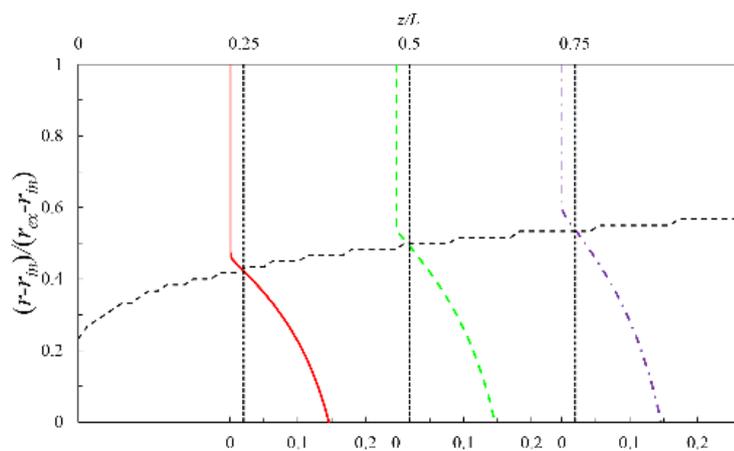
saída, onde a temperatura é mais baixa, o perfil de fração de sólido no interior do depósito é mais suave.



(a) Velocidade



(b) Temperatura



(c) Fração de volume de sólido

Figura 5.5: Perfil radial de velocidade, temperatura e fração de sólido em $z/L=0,25$; $0,50$ e $0,75$ para $t = 60$ s

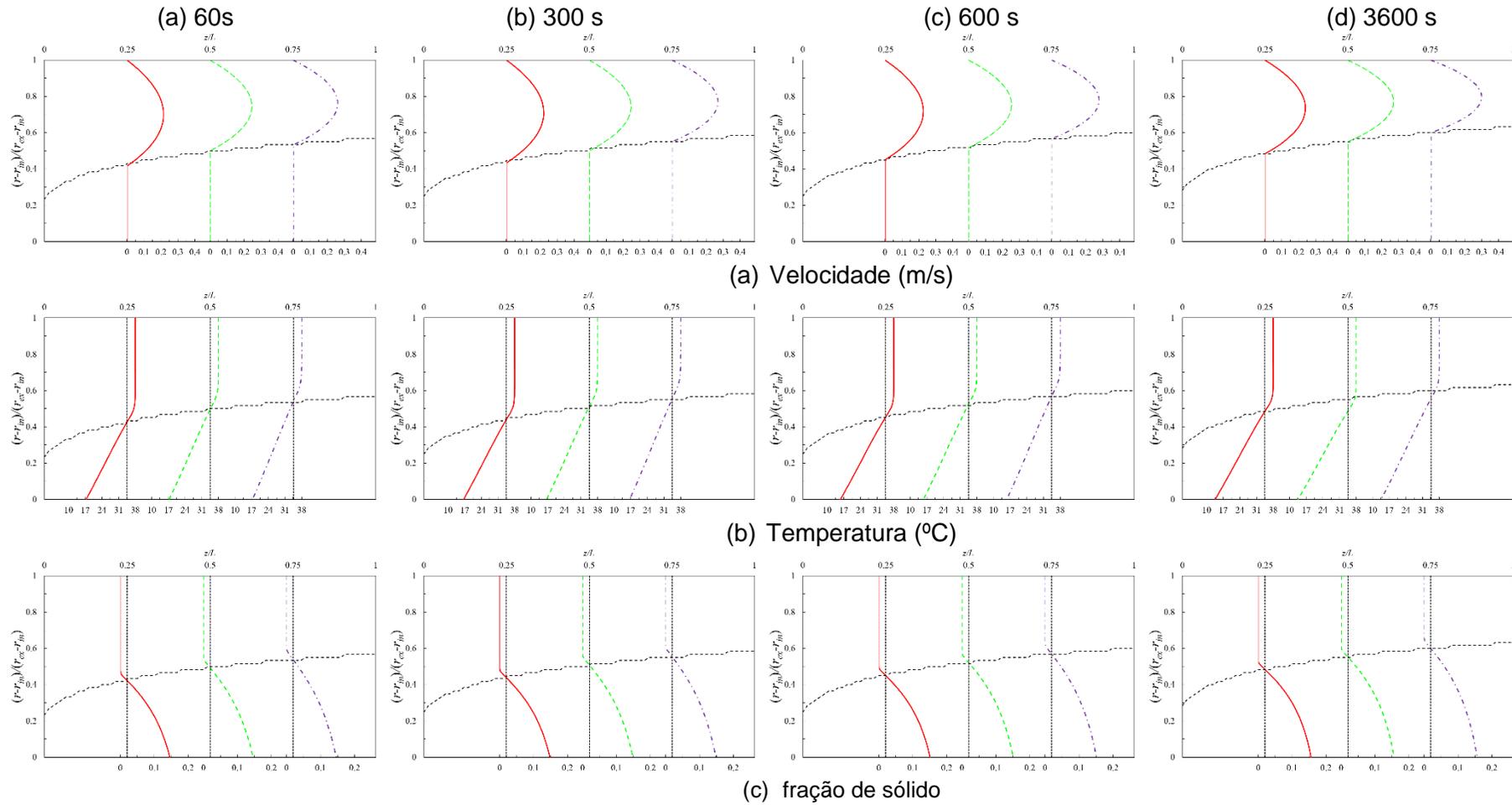


Figura 5.6: Perfil radial de velocidade, temperatura e fração de sólido em $z/L=0,25; 0,50$ e $0,75$ para $t = 60, 300, 600$ e 3600 s.

Para melhor avaliar a evolução temporal das grandezas relevantes durante o processo de resfriamento, ilustra-se no mesmo gráfico, para uma coordenada próxima da saída ($z/L=0,75$), para os quatro instantes de tempo selecionados ($t = 60, 300, 600$ e 3600 s), perfis radiais de temperatura (Figura 5.7a), de velocidade (Figura 5.7b) e fração de sólido (Figura 5.7c).

Observa-se que com o passar do tempo, com o aumento da espessura do depósito e diminuição da área livre, a velocidade máxima cresce e desloca-se em direção à parede externa (Figura 5.7b). A temperatura da mistura é praticamente constante (Figura 5.7a), porém, com o avançar no tempo, próximo da interface do depósito, a temperatura cai, fazendo com que ocorra mais sólido presente na mistura e forme o depósito. Inicialmente há uma grande troca de calor entre a mistura quente e a parede fria, buscando um equilíbrio térmico no fluido, onde este perde calor e resfria. A taxa de formação de depósito é bem maior nos primeiros instantes de tempo. Conforme o tempo passa, essa taxa de troca de calor diminui e o depósito aumenta de forma mais lenta.

Analisando a evolução do campo de fração de sólido com o tempo dentro do depósito (Figura 5.7c), nota-se um aumento na saturação do sólido próximo a superfície do duto interno, indicando um endurecimento do depósito, *i.e.*, envelhecimento do mesmo.

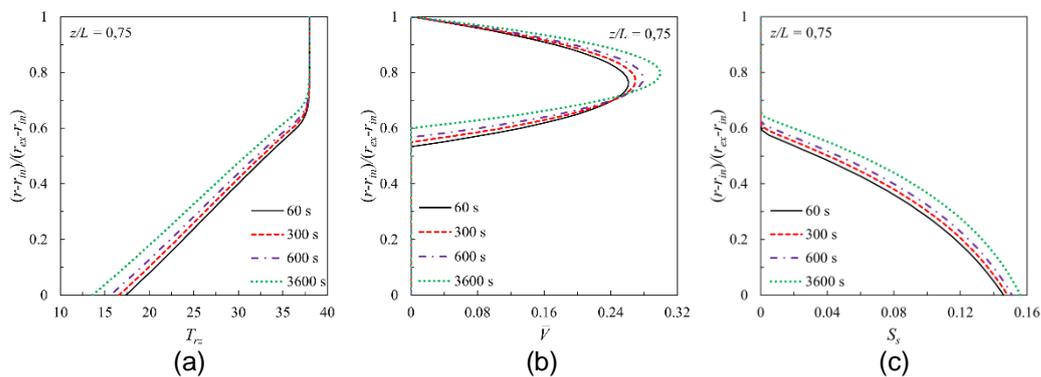


Figura 5.7: Perfil radial de temperatura ($^{\circ}\text{C}$), velocidade (m/s) e fração de volume de sólido em $z/L = 0,75$ ao longo do tempo.

5.1.3. Comparações com a literatura

Como mencionado, os dados do presente modelo 1D para escoamento e 2D para a equação da energia, utilizando tabelas para determinação das propriedades, são comparados com os dados experimentais de Veiga (2017) e Veiga *et al.* (2020). Esses dados experimentais serão referenciados aqui como “exp.”. Compara-se

também com os resultados das previsões numéricas 2D (Azevedo *et al.*, 2020), utilizando o modelo de mistura (Fleming, 2018) e modelo termodinâmico como proposto por Fleming (2018), os quais são referenciados com “num. 2D”. Este modelo 2D é baseado na solução das equações completas de conservação, e utilizando uma viscosidade dependente da saturação de sólido.

O primeiro resultado a ser avaliado é a evolução da espessura do depósito ao longo da seção de teste para diferentes instantes de tempo (60, 300, 600 e 3600 s), sendo a espessura do depósito normalizada com a folga anular radial ($r_{ex} - r_{in}$)

$$\delta^* = \frac{\delta}{r_{ex} - r_{in}} \quad (5.3)$$

Na Figura 5.8 apresenta-se uma comparação com dados experimentais (Veiga *et al.*, 2020) da variação axial da espessura adimensional de depósito ao longo da direção axial em diferentes instantes de tempo (60, 300, 600 e 3600 s) para o número de Reynolds de 650.

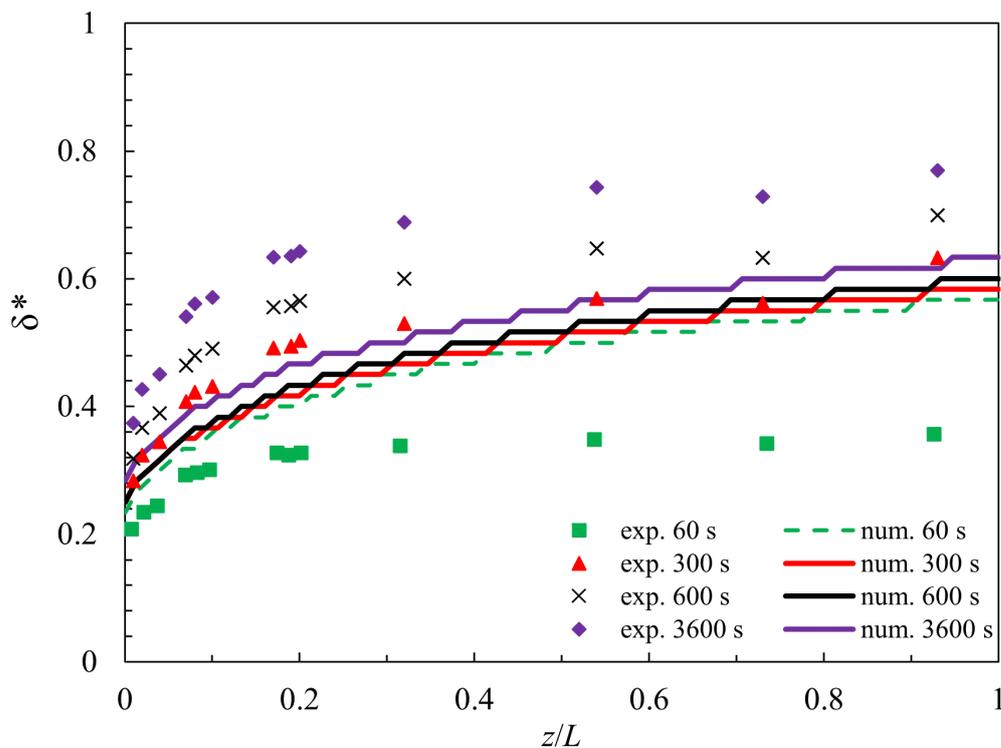


Figura 5.8: Comparação numérico versus experimental (Veiga *et al.*, 2020) da evolução axial e temporal da espessura do depósito para $Re = 650$.

Analisando os dados apresentados na Figura 5.8, observa-se que qualitativamente a espessura do depósito obtida com o presente modelo 1D

concorda com os dados experimentais, crescendo ao longo do domínio e do tempo, com as mesmas curvas de tendências. No entanto, a espessura é superestimada no início do processo e subestimando no final. Numericamente, observa-se um transiente muito mais rápido no início do processo do que o medido experimentalmente. Realmente, a partir do teste de passo de tempo realizado, observa-se que após aproximadamente 100 s (Figura 5.4), as variações temporais do presente modelo são muito pequenas. Após atingir o regime permanente, a espessura no final do domínio apresenta uma diferença de aproximadamente 20 % em relação aos dados experimentais.

Uma comparação mais detalhada da variação da espessura do depósito ao longo do duto, para diferentes instantes de tempo, é apresentada na Figura 5.9, a qual apresenta os perfis correspondentes a cada instante de tempo separadamente, para permitir uma melhor avaliação dos dados.

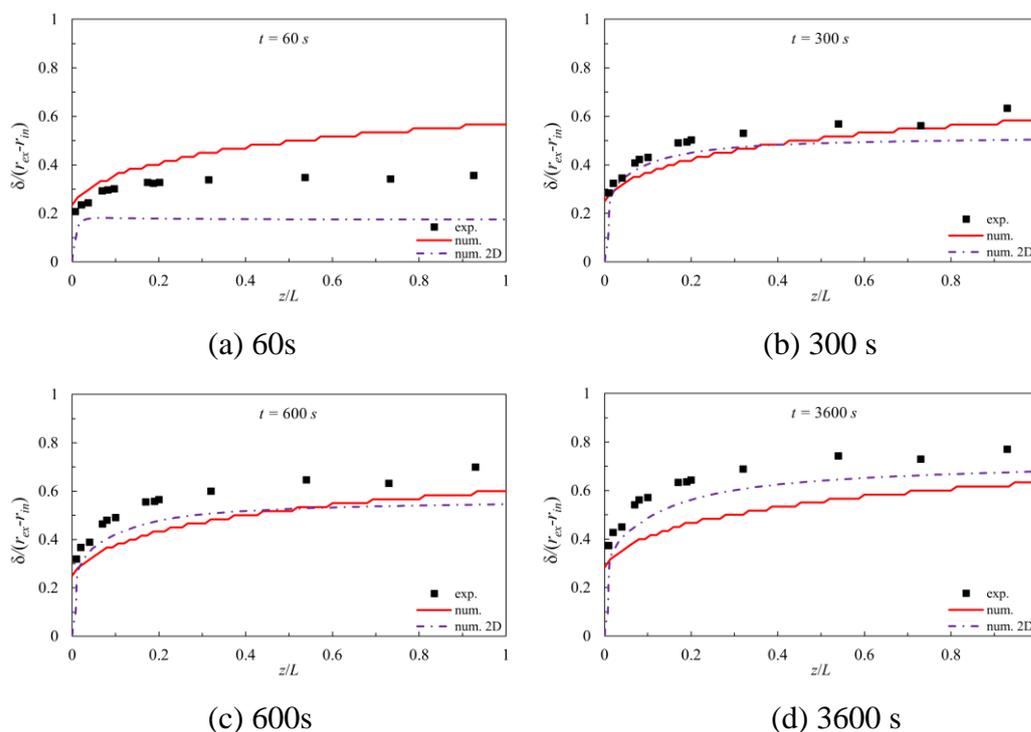


Figura 5.9: Evolução axial e temporal da espessura do depósito ao longo do duto. Nomenclatura: “num” – presente modelo; “exp.” dados experimentais de Veiga *et al.* (2020) e “num. 2D” – modelo 2D de Azevedo *et al.* (2020).

Na Figura 5.9, as previsões da espessura do depósito obtidas com o modelo 2D (Azevedo *et al.*, 2020) também são incluídas. É interessante observar na Figura 5.9 que o modelo 2D sempre subestima a espessura do depósito, em comparação

aos dados experimentais. Nos instantes iniciais, a discrepância é grande, se aproximando dos dados experimentais a medida que o tempo passa, apresentado diferença de 10% no final do domínio 1h após o início do processo de deposição. Como mencionado, o modelo 1D apresenta um transiente mais rápido, porém com resultados semelhantes ao modelo 2D, com exceção dos instantes iniciais, quando o modelo 2D subestima demais a espessura do depósito. Após 1h, os dois modelos diferem de aproximadamente 10 %.

A Figura 5.10 ilustra uma comparação dos resultados das simulações dos modelos 1D e 2D (Azevedo *et al.*, 2020). Apresenta-se os perfis radiais de temperatura, velocidade e fração de sólido, nos instantes de tempo $t = 300$ e 600 s, em $z/L = 0,75$.

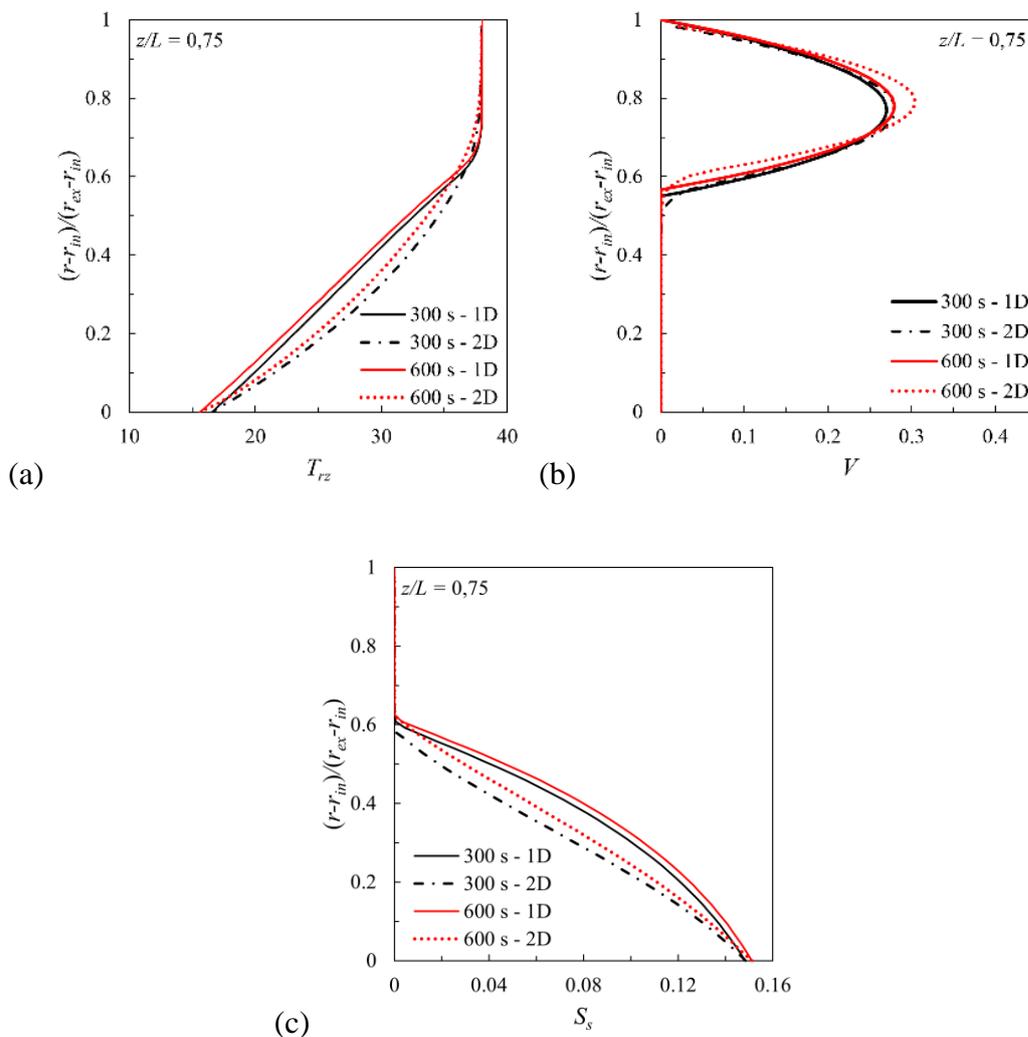


Figura 5.10: Perfil de velocidade (m/s), temperatura (°C) e fração de volume de sólido para $z/L = 0,75$, em comparação entre 1D que é o atual modelo e 2D (Azevedo *et al.*, 2020).

Analisando os resultados, pode-se observar que o modelo 1D apresenta temperaturas mais baixas que o modelo 2D (Figura 5.10a), o que acaba resultando numa fração de sólido mais elevada dentro do depósito do que a obtida com o modelo 2D (Figura 5.10c). No caso 1D, quando o depósito é formado ($S_s = 2\%$), a velocidade do escoamento é nula (Figura 5.10b), e portanto a transferência de calor é puramente difusiva, com perfil de temperatura linear (Figura 5.10a). Porém, no caso 2D, a definição da região de depósito como sendo uma região com fração de sólido acima de 2% é um pós-processamento, implicando que continua existindo escoamento. A presença do sólido induz a uma redução de velocidade na região do depósito, devido ao aumento da viscosidade do fluido com o aumento da fração de sólido. A presença do escoamento implica que a troca de calor é por convecção, o que explica o desvio do perfil de uma linha reta, além de apresentar uma variação suave da temperatura na região do depósito até a região de escoamento livre. Para os instantes de tempo ilustrados, observa-se que para $0,6 \leq (r - r_{in}) / (r_{ex} - r_{in}) \leq 0,7$, a temperatura obtida pelo modelo 2D é menor, resultando numa fração de sólido maior, obstruindo mais a seção transversal do duto, resultando em velocidades máximas mais elevadas (Figura 5.10b).

A Figura 5.11 mostra a comparação do perfil radial de temperatura, em $z/L=0,75$, entre o atual modelo numérico e dados experimentais, para dois instantes de tempo ($t = 300$ e 3600 s). Esta figura também mostra os perfis resultantes da simulação do modelo 2D (Azevedo *et al.*, 2020).

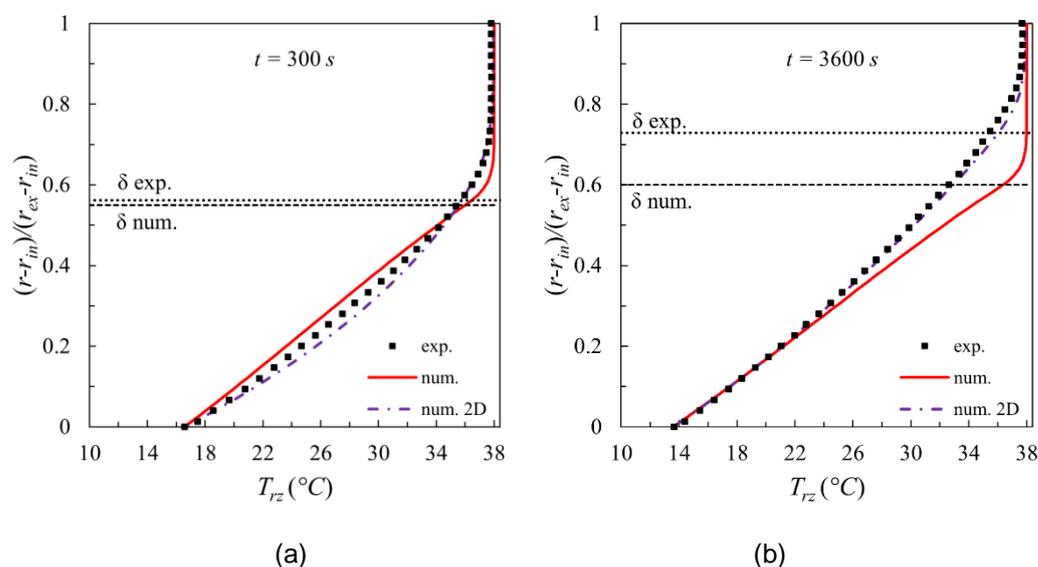


Figura 5.11: Comparação do perfil radial de temperatura em $z/L = 0,75$, modelos 1D e 2D (Azevedo *et al.*, 2020) e experimental (Veiga *et al.*, 2020).

Observa-se na Figura 5.11 que para o instante de tempo $t = 300$ s, há uma pequena diferença entre os dados experimentais com o atual modelo numérico 1D e modelo 2D. O modelo 1D é mais frio, o que acaba resultando num crescimento mais rápido do depósito, e o inverso foi observado no modelo 2D. Como já mencionado, na região do depósito, o perfil é aproximadamente linear. Após 1 hora do início do processo, o perfil experimental encontra-se um pouco mais frio do que o perfil numérico 1D, e próximo à interface do depósito, a temperatura experimental tem um gradiente mais suave que o previsto pelo modelo 1D, que apresenta uma mudança mais brusca. A combinação de convecção e difusão do modelo 2D na região da interface do depósito, influencia diretamente no campo de temperatura, o qual representa bem os dados experimentais.

Visando avaliar o efeito do número de Reynolds, analisou-se o escoamento considerando número de Reynolds igual a 1370. Comparou-se os dados de espessura do depósito para 4 instantes de tempo, 60, 300, 600 e 3600 segundos, com dados experimentais de Veiga *et al.* (2020), como ilustrado na Figura 5.12. Novamente, observa-se um transiente muito rápido nos primeiros instantes e depois a solução não varia significativamente. Este resultado corrobora a ideia de que os termos de inércia, que foram desprezados da equação de quantidade de movimento linear no atual modelo, influenciem na solução. O resultado experimental mostra que a solução é mais lenta do que a do atual modelo, porém qualitativamente, o modelo capta o crescimento da espessura do depósito na direção axial.

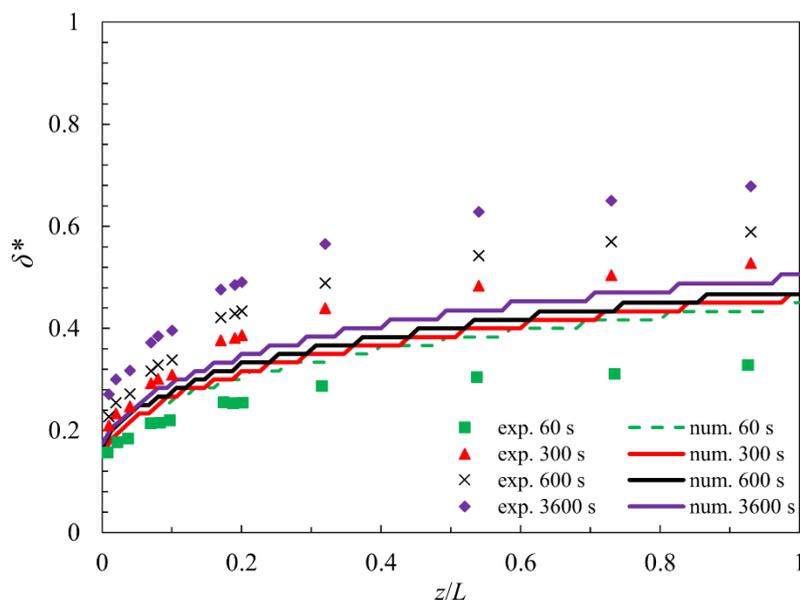


Figura 5.12: Comparação numérico versus experimental (Veiga et al., 2020) da evolução axial e temporal da espessura do depósito para $Re = 1370$.

Para melhor ilustrar a influência do número de Reynolds, apresenta-se na Figura 5.13 a comparação do perfil numérico do atual modelo e experimental de Veiga *et al.* (2020) apenas para 3600 segundos, para as duas vazões investigadas. Observa-se que conforme a vazão aumenta, a espessura do depósito diminui, e o modelo consegue captar corretamente esta tendência.

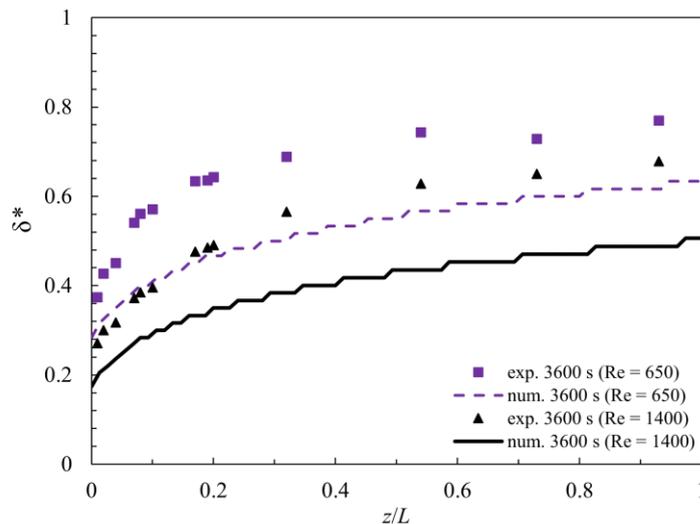


Figura 5.13: Comparação do perfil de espessura de depósito numérico e experimental (Veiga *et al.*, 2020) ao longo da direção axial para 1 hora para dois números de Reynolds.

O presente modelo 1D, assim como o modelo 2D utilizado no LEF (Azevedo *et al.*, 2020), modelam o escoamento como uma mistura, e utilizam o mesmo modelo termodinâmico, de acordo com a proposta por Fleming (2018). Porém, os 2 modelos apresentam algumas diferenças além da dimensão. No modelo 1D, a variação temporal da massa específica na equação de conservação de massa é desprezada, assim como os termos de inércia na equação de quantidade de movimento, o que talvez possa explicar o rápido transiente. Uma outra diferença das modelagens pode ser observada na equação da energia, onde o fluxo difusivo de massa não foi contabilizado, e a entalpia foi rescrita em função da pressão, temperatura e fração de líquido. Finalmente, para acelerar a obtenção de solução no caso 1D, as propriedades são interpoladas de uma tabela previamente determinada, baseada no modelo termodinâmico descrito. Além disso, o presente modelo não resolve a equação de conservação de massa de cada espécie presente na mistura, não permitindo a determinação da distribuição de concentrações das diferentes espécies. No modelo 1D, a definição do depósito como sendo a região em que a fração de volume sólido é maior ou igual a 2 % faz parte da solução, com a

imposição de velocidade nula nessas regiões. No caso 2D, a viscosidade do fluido depende da fração de sólido, e como consequência, o fluido é desacelerado pelo aumento da viscosidade e não pela imposição de velocidade nula para $S_s \geq 2\%$.

Apesar das diferenças observadas entre os modelos 1D e 2D, as soluções são próximas, indicando que não há muitas perdas significativas com a utilização do modelo unidimensional, indicando que a aproximação 1D é válida, para ser aplicada em longas tubulações, onde soluções 2D frequentemente não são desejadas, devido à maior demanda de tempo e memória.

5.1.4. Avaliação de simplificações na equação da energia

Nesta seção investiga-se o impacto na solução do problema de deposição da presença do fluxo de massa difusivo na determinação do fluxo de calor na equação da energia, $\sum_{i=1}^{N_c} h_i \vec{j}_i$. Investiga-se também a influência do trabalho de compressão $(\beta_m T) DP/Dt$. Note-se que esse termo é nulo para fluidos incompressíveis. A presente mistura é formada de líquido com partículas sólida, e a massa específica da mistura não é constante.

Comparou-se inicialmente, qual é a variação do fluxo de calor na parede interna do duto anular ao longo da direção axial da tubulação. A Figura 5.14 ilustra o fluxo de calor dado pela lei de Fourier (denominado *térmico*), e o fluxo de calor devido ao fluxo de massa das espécies (denominado *massa*). A ordem de grandeza do primeiro termo é de 0,15, enquanto o segundo termo é da ordem de 0,0002, validando a hipótese empregada no presente trabalho.

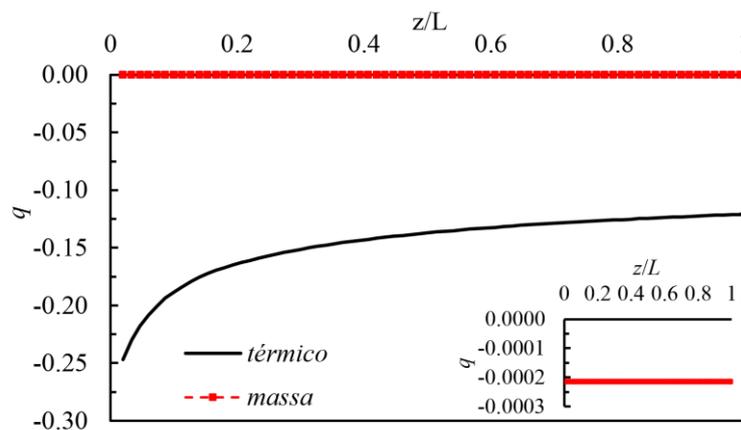


Figura 5.14: Comparação do fluxo de calor dado por Fourier e o fluxo de calor proporcional ao fluxo de massa.

A avaliação da presença da compressibilidade na equação da energia é

apresentada na Figura 5.15, que mostra uma comparação da espessura do depósito em 300 s em três situações: δ_1 é o resultado utilizando os dois termos discutidos nessa seção, tanto o termo de difusivo de massa das espécies quanto o termo de compressibilidade térmica, δ_2 é desprezando o termo de fluxo de calor de massa das espécies e δ_3 é desprezando o termo de expansão térmica do fluido.

Percebe-se que a diferença entre eles é quase nula, podendo dizer que esses dois termos não possuem influência relevante na formação de deposição, na presente modelagem. Com isto, as hipóteses de desprezar esses dois termos na formulação é conveniente e válida.

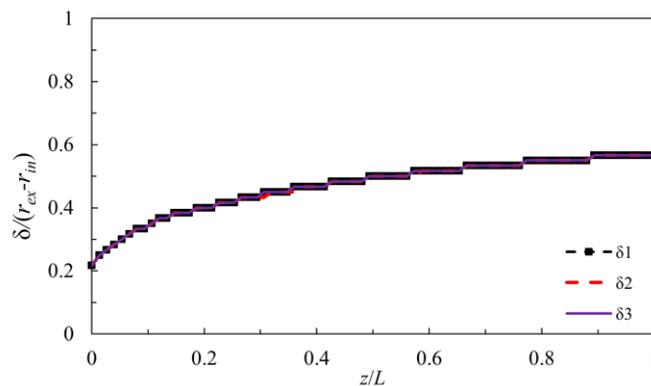


Figura 5.15: Influência do termo difusivo das espécies no fluxo de calor e o termo de compressibilidade térmica do fluido, na espessura do depósito ao longo do duto em 300 s.

5.2. Caso 2: Escoamento laminar em duto circular de laboratório

O segundo caso analisado é um estudo de deposição de parafina, no regime laminar, em uma tubulação em laboratório de duto circular, capilar. A análise é referente ao estudo apresentado em Kang *et al.* (2019). Esta análise consiste no escoamento de uma mistura contendo querosene e n-alcenos. O trabalho de Kang *et al.* (2019) utiliza uma tubulação com 20 metros de comprimento axial, 0,1845 in (0,004689 m) de diâmetro interno, 0,25 in (0,00635 m) de diâmetro externo e condutividade térmica de 40 W/m/K.

A Figura 5.16, obtida de Kang *et al.* (2019), mostra o esquema laboratorial descrito e utilizado. No trabalho são utilizados 5 medidores de pressão e temperatura ao longo do duto para medir a queda de pressão e a temperatura em alguns pontos estratégicos do escoamento, conforme indicado na Figura 5.16.

O fluido sai de um aquecedor à 60 °C, sendo a temperatura medida pelo primeiro termopar na entrada da tubulação (ponto 1 indicado na Figura 5.16) igual a 40 °C e a tubulação encontra-se imersa em um banho de água fria a 4 °C. Quando

o fluido entra em contato com a parede da tubulação resfriada pelo banho frio, ocorre uma forte queda de temperatura, levando a deposição da parafina.

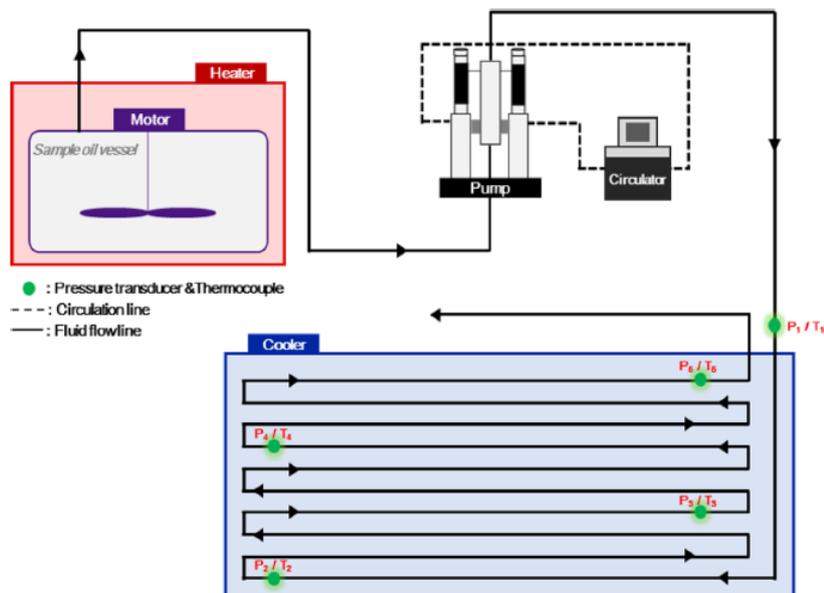


Figura 5.16: Esquema do escoamento de laboratório utilizado e fornecido por Kang *et al.* (2019).

O fluido analisado é uma mistura de querosene com 5 % de fração mássica de parafinas. Kang *et al.* (2019) descrevem a composição molar das parafinas presentes no fluido obtida através de uma análise cromatográfica como pode ser visto na Figura 5.17. Os autores não informam detalhes do querosene utilizado e este componente precisou ser estimado da literatura. Definiu-se no presente trabalho, o querosene sendo formado de $C_{13}H_{28}$, pois este pseudocomponente é uma média dos valores descritos na literatura para uma composição de querosene. Assumiu-se que os n-alcenos relevantes para a composição da parafina estão dispostos de n- C_{19} . A Tabela 5.3 descreve a fração mássica dos componentes n- C_{19+} .

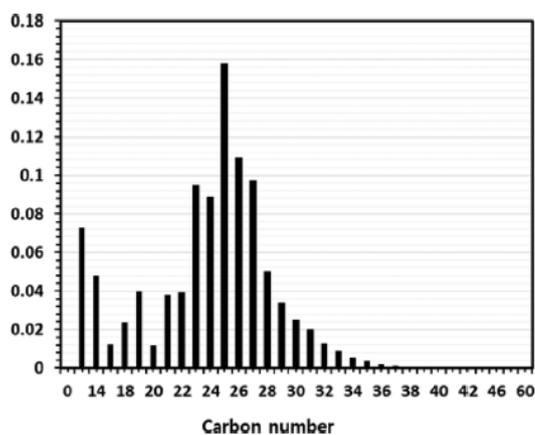


Figura 5.17: Composição molar dos componentes parafínicos presentes no óleo fornecido por Kang *et al.* (2019).

Tabela 5.3 – Composição molar de $n-C_{19+}$ presentes no óleo analisado por Kang *et al.* (2019).

Componente	composição molar	Componente	composição molar
$C_{19}H_{40}$	0,040363	$C_{27}H_{58}$	0,050454
$C_{20}H_{42}$	0,012109	$C_{29}H_{60}$	0,033300
$C_{21}H_{44}$	0,039354	$C_{30}H_{62}$	0,024218
$C_{22}H_{46}$	0,040363	$C_{31}H_{64}$	0,020182
$C_{23}H_{48}$	0,096872	$C_{32}H_{66}$	0,012109
$C_{24}H_{50}$	0,088799	$C_{33}H_{68}$	0,009082
$C_{25}H_{52}$	0,157417	$C_{34}H_{70}$	0,005045
$C_{26}H_{54}$	0,110100	$C_{35}H_{72}$	0,003028
$C_{27}H_{56}$	0,098890	$C_{36}H_{74}$	0,002018

Conforme descrito no capítulo 3, o modelo termodinâmico utilizado determina todas as propriedades em função da pressão, temperatura e composição mássica de cada hidrocarboneto presente na mistura. Dessa forma, a composição molar das parafinas descrita na referência foi convertida em composição mássica (Tabela 5.4) para ser utilizada diretamente no programa ao gerar a tabela termodinâmica. Para obter a composição mássica, utilizou-se da fração molar de cada componente $n-C_{19+}$ multiplicada pela massa molecular de cada hidrocarboneto equivalente e somou-se a massa molecular de todos estes componentes de parafina ($n-C_{19+}$). Em seguida, dividiu-se o valor obtido, para cada hidrocarboneto, pela soma da massa molecular de todos os componentes de parafina ($n-C_{19+}$), obtendo a fração mássica de cada componente de parafina ($n-C_{19+}$). Por último, multiplicou-se essa fração mássica por 5 % para a obtenção da composição da parafina presente no fluido.

Tabela 5.4 – Composição mássica do fluido utilizado para o caso 2.

Componente	composição mássica	Componente	composição mássica
$C_{13}H_{28}$	0,95	$C_{27}H_{58}$	0,0033079
$C_{19}H_{40}$	0,0018000	$C_{29}H_{60}$	0,0022608
$C_{20}H_{42}$	0,0005682	$C_{30}H_{62}$	0,0017006
$C_{21}H_{44}$	0,0019384	$C_{31}H_{64}$	0,0014642
$C_{22}H_{46}$	0,0020821	$C_{32}H_{66}$	0,0009067
$C_{23}H_{48}$	0,0052228	$C_{33}H_{68}$	0,0007012
$C_{24}H_{50}$	0,0049944	$C_{34}H_{70}$	0,0004013
$C_{25}H_{52}$	0,0092204	$C_{35}H_{72}$	0,0002478
$C_{26}H_{54}$	0,0067602	$C_{36}H_{74}$	0,0001699
$C_{27}H_{56}$	0,0062531		

Com a composição definida determinou-se as propriedades, através do modelo termodinâmico, e gerou-se uma tabela para as faixas de pressão e temperaturas indicadas na referência. De acordo com Kang *et al.* (2019), o óleo possui densidade de 40,47 API ($\sim 820 \text{ kg/m}^3$). Com a definição do querosene utilizado para a mistura neste trabalho como $\text{C}_{13}\text{H}_{28}$, obteve-se um fluido com $754,75 \text{ kg/m}^3$ de densidade à $24 \text{ }^\circ\text{C}$ e 10^5 Pa . De acordo com Kang *et al.* (2019), o óleo deste teste possui uma TIAC de $24,85 \text{ }^\circ\text{C}$ e com a composição utilizada no presente trabalho, a TIAC obtida com o presente modelo termodinâmico foi de $22 \text{ }^\circ\text{C}$, próximo do dado fornecido.

As propriedades obtidas com a mistura proposta para $T = 40 \text{ }^\circ\text{C}$ e $P = 10^5 \text{ Pa}$, utilizando o modelo descrito no capítulo 3, foram: densidade mássica de $743,23 \text{ kg/m}^3$, condutividade térmica de $0,13 \text{ W/m/K}$, capacidade calorífica a pressão constante de $2110,92 \text{ J/K}$ e viscosidade de $0,00143 \text{ Pa s}$.

Na Figura 5.18 é ilustrada a comparação da curva de fração de volume de sólido em função da temperatura, para dois valores de pressão, utilizando a mistura obtida com a composição da Tabela 5.4. Como pode-se perceber, a influência da fração de volume de sólido (assim como as propriedades termodinâmicas obtidas com o atual modelo) é mais dependente da temperatura do que da pressão, com a diferença máxima de fração de volume de sólido de 3×10^{-4} . Para a composição utilizada no presente teste, a temperatura correspondente a formação de depósito ($S_5 = 2 \%$) é de $10,5 \text{ }^\circ\text{C}$

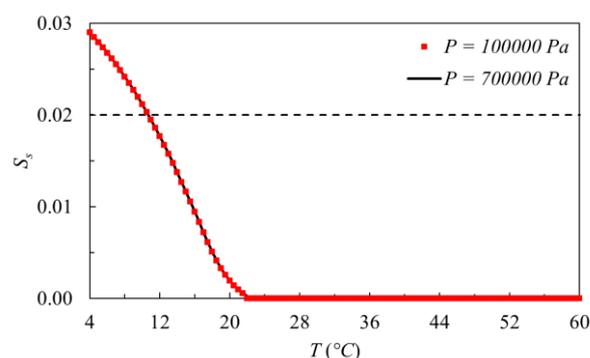


Figura 5.18: Comparação da fração de volume de sólido da mistura para duas pressões.

Kang *et al.* (2019) analisaram três casos diferentes, variando as vazões de escoamento na entrada da tubulação e apresentaram medidas experimentais de temperatura e pressão obtidas em 5 pontos ao longo do duto após 2 horas do início do processo. Foi escolhido a discutir resultados referentes ao caso com vazão mais

alta, pois fornece um perfil de temperatura de mistura experimental mais suave na região da entrada do domínio. Medidas de depósito experimentais não foram apresentadas, mas os autores ilustram resultados de espessura de depósito obtidas com o modelo de deposição de Matzain *et al.* (2001), o qual se baseia na curva de solubilidade, e com o fluxo de massa na interface do depósito proporcional ao gradiente de temperatura. O presente modelo, ao contrário do utilizado em Kang *et al.* (2019), baseia-se na formação de depósito quando a fração volumétrica de sólido é igual ou maior que 2 %.

Infelizmente, os dados fornecidos pela referência são incompletos e diversas grandezas precisam ser definidas, o que dificulta as comparações. A primeira aproximação corresponde a caracterização do querosene, como mencionado, o que resulta numa densidade com 9 % de diferença para a informada na referência. Informações precisas referentes a todas as condições de contorno também não foram fornecidas. Kang *et al.* (2019) informaram que a vazão utilizada no experimento foi de $16,67 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$, valor imposto nas simulações. Já com relação a pressão, estimou-se a pressão na saída da tubulação igual à $P_{saída} = 148160 \text{ Pa}$, como descrito na medição do trabalho de referência. A definição precisa das condições de contorno térmica são fundamentais para a presente análise e não foram apresentadas de forma clara na referência. Como já descrito, a temperatura medida no primeiro termopar foi de $40 \text{ }^\circ\text{C}$, sendo esta a temperatura imposta na entrada do domínio computacional. Nota-se, no entanto, que de acordo com o esquema dos autores (Figura 5.16), o ponto 1, não está precisamente localizado na entrada do duto, e claramente há perda de calor para o ambiente no trajeto do aquecedor até a seção de teste, uma vez que uma queda de $20 \text{ }^\circ\text{C}$ é reportada pelos autores. Os autores informaram a temperatura do banho frio como sendo de $4 \text{ }^\circ\text{C}$. Informaram também a espessura e condutividade térmica do duto, porém, o coeficiente de transferência de calor h_e entre o duto da seção de teste e o banho frio não foi informado. Dessa forma, diversas investigações foram realizadas, visando estimar a melhor forma de impor a condição de contorno associada a perda de calor para o ambiente frio.

A condição inicial do processo de deposição também não foi informada. Dessa forma, considerou-se uma inicialização semelhante a usado no laboratório para o caso 1 analisado aqui. Isto é, obteve-se inicialmente o escoamento em regime

permanente da mistura aquecida, *i.e.*, sem trocar calor com o ambiente. O processo se inicia ao impor a temperatura fria do ambiente externo igual a $4\text{ }^{\circ}\text{C}$.

A malha utilizada foi 200 volumes de controle na direção axial e 40 volumes de controle na direção radial, com passo de tempo de $\Delta t = 10\text{ s}$.

5.2.1. Comparações com a literatura

Como mencionado, com os dados fornecidos, inicialmente investigou-se através de simulações qual o coeficiente h_e que retornaria níveis de temperatura ao longo do duto semelhantes aos apresentados no artigo de referência, considerando escoamento em regime permanente, sem permitir que deposição ocorresse. Naturalmente, que não se esperava obter resultados iguais as medidas, já que as medidas foram realizadas na presença de deposição. O objetivo aqui foi obter uma ordem de grandeza para o perfil de temperatura próxima a do experimento. Para estes testes, utilizou-se condição inicial de fluido quente em toda a tubulação e para escoamento utilizou-se o perfil de velocidade desenvolvido, e resolveu-se, numericamente, o problema até obter a solução em regime permanente.

Quando um fluido quente entra numa tubulação e perde calor para o ambiente, a temperatura de mistura cai ao longo do duto, *i.e.*, as temperaturas mais baixas são encontradas na região de saída do duto. Para que ocorra deposição na região da entrada, o perfil de temperatura deve apresentar um gradiente muito suave, para que apesar da temperatura de mistura ser elevada localmente, a temperatura do fluido em contato com a parede deveria ser baixo. Porém, nos testes realizados, obteve-se o perfil de temperatura na seção transversal quase uniforme e muito próximo da temperatura de mistura.

Diversos testes foram realizadas variando-se o coeficiente de troca de calor global (combinação da resistência térmicas da parede e coeficiente externo de convecção). A Figura 5.19 ilustra três situações representativas, correspondentes a $Ug1 = 10\text{ W}/(\text{m}^2\text{ K})$, $Ug2 = 17\text{ W}/(\text{m}^2\text{ K})$ e $Ug3 = 24\text{ W}/(\text{m}^2\text{ K})$. Observa-se que se o coeficiente global for baixo ($Ug1$), a temperatura de mistura não cai o suficiente para que partículas de sólido se precipitem. Com o aumento do coeficiente global, a temperatura cai ao longo do duto, apresentando valores abaixo de $12\text{ }^{\circ}\text{C}$, porém, as baixas temperaturas somente são obtidas próximo à saída da tubulação, causando formação de depósito somente próximo à saída. Observa-se

ainda, que somente alterando o coeficiente de troca de calor com o ambiente, não se consegue obter temperaturas nos mesmos níveis que os medidos experimentalmente. Conclui-se então, que a condição de contorno de perda de calor para o ambiente a $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ não é adequada. Observando os dados experimentais, nota-se uma temperatura de mistura aproximadamente constante após 14 m igual a $9,5\text{ }^{\circ}\text{C}$. Decidiu-se então, impor temperatura de parede constante e igual a $10,5\text{ }^{\circ}\text{C}$.

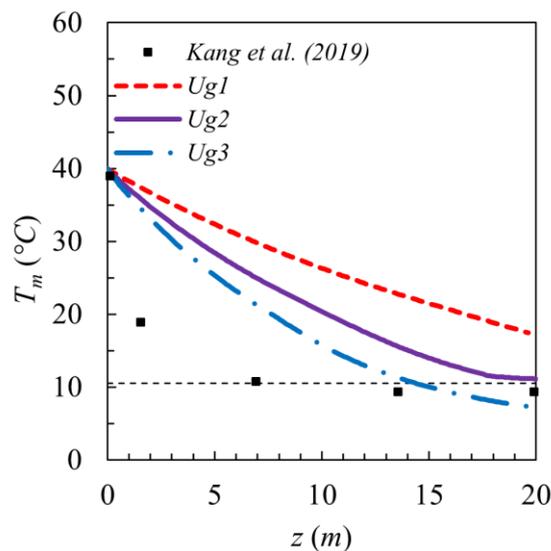


Figura 5.19: Comparação do perfil de temperatura de mistura com a solução numérica para o modelo atual e os dados experimentais fornecidos por Kang *et al.* (2019).

A definição da condição de contorno de temperatura constante igual a $10,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ gera mais uma incerteza nos resultados, pois não foi essa a informação apresentada por Kang *et al.* (2019), porém fornece um perfil de temperatura mais próximo do experimental, tendo sido utilizada para avaliar o processo de deposição com o modelo desenvolvido neste trabalho.

A Figura 5.19 ilustra a comparação do perfil de temperatura de mistura do modelo atual para 3 instantes de tempo em relação os dados medidos experimentalmente por Kang *et al.* (2019) após 2 horas do início do processo de deposição. Como pode-se perceber, a temperatura de mistura se aproxima do perfil experimental medido em 2 horas. Porém como nos exemplos anteriores o transiente é rápido demais, e após somente 80 segundos, já se obtém um perfil semelhante ao medido após 2 horas.

A variação do perfil de temperatura na direção radial, em três posições axiais diferentes ($z = 5, 10, 15\text{ m}$), é ilustrado na Figura 5.22, para 80 s após o início do processo. A linha tracejada indica a região do depósito ao longo do duto, está

informação também é apresentada na Figura 5.21. Observa-se que em $z = 10$ e 15 m, a temperatura de mistura é praticamente igual a temperatura da parede, sendo uniforme na seção transversal, e inferior a temperatura de formação de depósito, causando formação de depósito em toda a seção transversal. Na coordenada $z = 5$ m, observa-se um gradiente de temperatura na seção transversal, com temperatura abaixo da temperatura de formação de depósito somente próximo à parede.

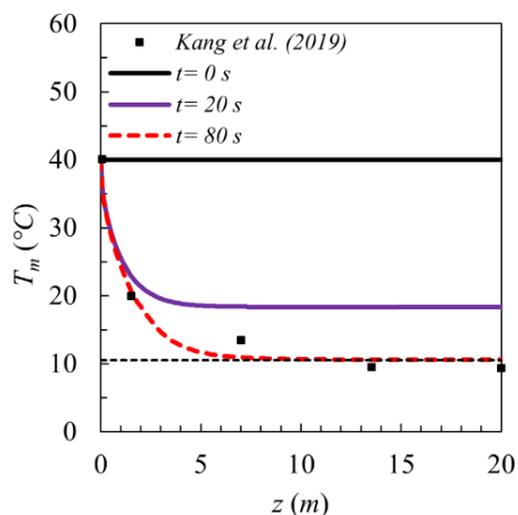


Figura 5.20: Perfil axial de temperatura de mistura, para diferentes instantes de tempo.

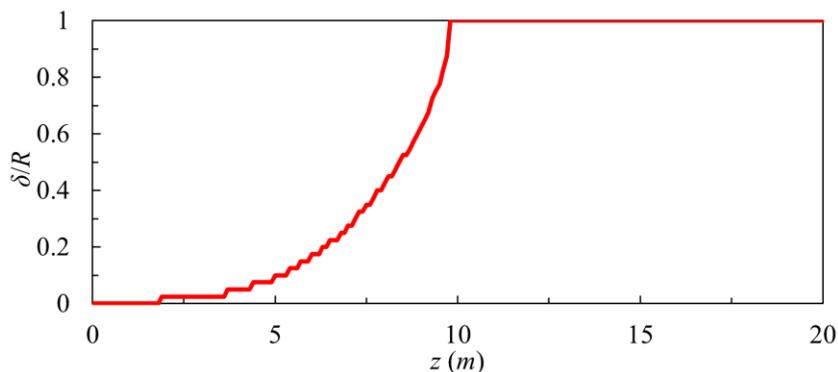


Figura 5.21: Espessura de depósito formado em 80 segundos.

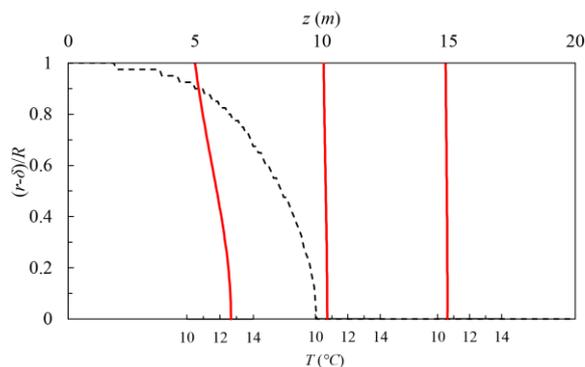


Figura 5.22: Perfil radial de temperatura para 80 segundos.

Devido à convecção ser muito baixa, os termos difusivos são mais relevantes nesta solução, o que gera um perfil de temperatura radial quase que constante para a maior parte axial da tubulação, como pode ser visto na Figura 5.22. Como o perfil de temperatura radial é praticamente constante, ocorre uma formação de depósito em quase todo o domínio na direção axial. Como o perfil de temperatura está abaixo da temperatura de 2 % de volume de sólido, o depósito entope a partir da metade da tubulação na direção axial. Há uma queda na temperatura no início do domínio devido à troca de calor do fluido quente com a parede fria, porém o domínio é quase que dominado por completo pela temperatura fria.

Uma terceira situação proposta, foi analisar o caso de Kang *et al.* (2019) considerando com o coeficiente global de troca de calor infinito resultando na temperatura na parede igual ao valor da temperatura do ambiente, 4 °C. Porém, com a incerteza da composição utilizada e a condutividade térmica do fluido não ter sido informada, alterou-se a condutividade térmica do fluido para 30 % do seu valor, ou seja, 0,05 W/(m²K). Como estas informações não estão disponibilizadas, optou-se por alterar este valor de forma a retornar um número de *Pr* mais alto. Para esta situação, o resultado melhorou. Além disso, a estimativa do coeficiente de troca de calor é extremamente relevante para prever o fluxo de calor na formação da deposição, entretanto, como mencionado anteriormente, esta informação não é fornecida e a troca de calor é uma incerteza nos dados de entrada

Na Figura 5.23 é possível observar o perfil de temperatura de mistura em comparação ao perfil experimental fornecido em Kang *et al.* (2019) em 2 horas. O perfil de temperatura de mistura tem um comportamento próximo ao do experimental e não ultrapassa a temperatura de 2 % fração de volume de sólido.

A Figura 5.24 mostra o perfil da espessura do depósito no regime permanente. Como pode ser visto, o depósito é formado em toda a tubulação, se comportando em forma de “degrau” devido à hipótese do modelo atual. Nesta situação, o depósito não entope a tubulação por completo e seu valor máximo é 1,99 mm. O depósito obtido com o atual modelo é maior na região da saída pois possui temperaturas mais baixas. Além disso, a espessura ocorre de forma crescente ao longo da direção axial, mostrando ser um resultado mais realista em comparação ao de Kang *et al.* (2019). O perfil de espessura obtido numericamente por Kang *et al.* (2019) foi adimensionalizado com o raio da tubulação e pode ser visto na Figura 5.25.

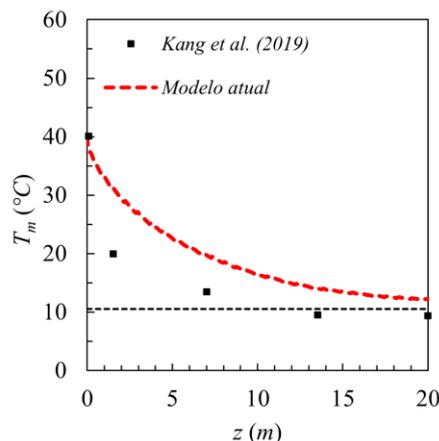


Figura 5.23: Comparação do perfil de temperatura de mistura do modelo atual com a referência para 2 horas. (Kang *et al.*, 2019)

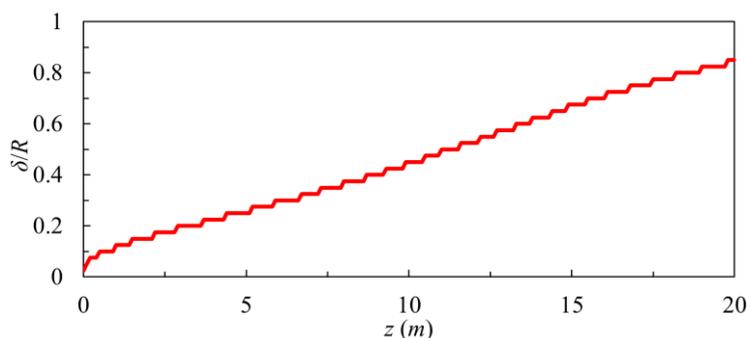


Figura 5.24: Perfil de espessura de depósito adimensional do presente modelo ao longo da direção radial para 2 horas.

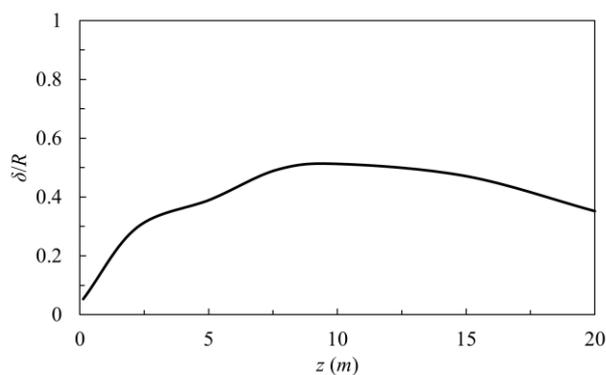


Figura 5.25: Perfil de espessura de depósito adimensionalizado com o raio da tubulação para dados fornecidos por Kang *et al.* (2019) para 2 horas.

Na Figura 5.26 é possível observar o perfil de pressão ao longo da direção axial no regime permanente, comparando o modelo atual com os dados obtidos experimentalmente por Kang *et al.* (2019). Com a formação do depósito, a área transversal reduz e com essa redução de área, há um aumento na pressão, o que gera uma concordância com o perfil mostrado. Como a área é menor na saída, faz com que a pressão aumente na região da entrada. O comportamento da curva pode ser melhorado com um ajuste da viscosidade.

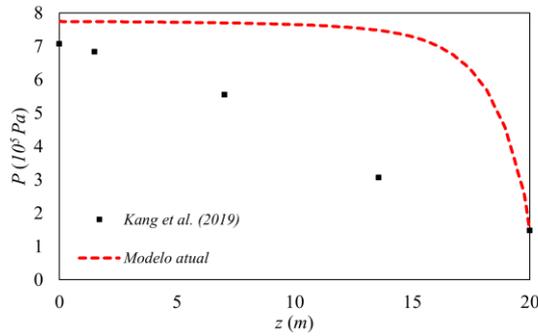
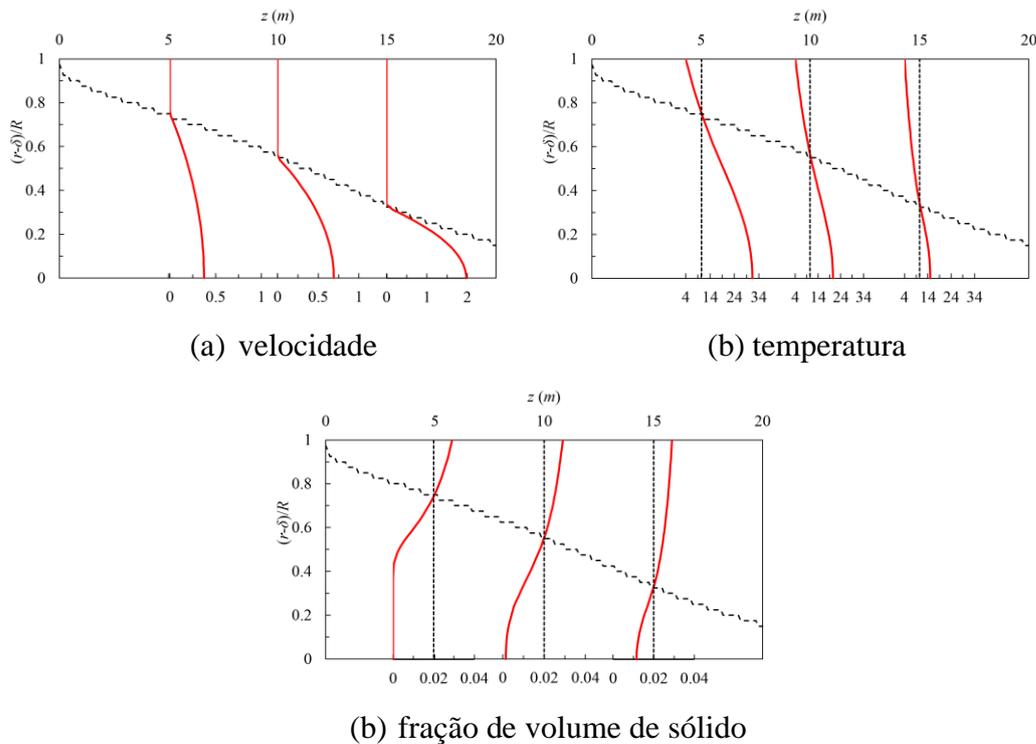


Figura 5.26: Comparação do perfil de pressão do modelo atual com Kang *et al.* (2019) em 2 horas.

A Figura 5.27 ilustra a variação do perfil de velocidade (Figura 5.27a), de temperatura (Figura 5.27b) e de fração de volume de sólido (Figura 5.27c) ao longo da direção radial para 2 horas, para $z = 5, 10$ e 15 m. As três figuras mostram comportamento concordando com a solução obtida numericamente, em que o perfil de velocidade é nulo dentro do depósito e cresce na região da saída devido à redução de área. O perfil de fração de volume de sólido demonstra que o depósito ocorre na condição imposta ($S_s = 2\%$) e o perfil de temperatura radial se comporta de forma diferente da Figura 5.22, pois como a tubulação não é obstruída, pode-se perceber que há um gradiente de temperatura radial nas três coordenadas axiais ilustradas.



(a) velocidade

(b) temperatura

(c) fração de volume de sólido

Figura 5.27: Perfil radial de velocidade (a), temperatura (b) e fração de volume de sólido(c) para 2 horas obtido com o modelo atual.

Os resultados obtidos inicialmente não apresentam concordância razoável com a referência, porém ao realizar ajuste na condutividade térmica do fluido, obteve-se resultados satisfatórios. O modelo termodinâmico depende dos dados reais do fluido analisado e a falta de dados informados geram incertezas na geração das propriedades contidas nas tabelas termodinâmicas. Comparando os resultados obtidos com o presente modelo para o atual teste, observa-se que a metodologia aqui abordada retorna resultados satisfatórios sendo possível prever a deposição. Porém, com a ausência das condições de contorno e propriedades do fluido, levam a aproximações o que influencia nos resultados obtidos. As discrepâncias descritas nas análises deste caso estão associadas a falta de informações necessárias.

5.3. Caso 3: escoamento turbulento em campo real

O terceiro caso analisado é um estudo de deposição de parafina em uma situação em campo real, tendo sido apresentado por Singh *et al.* (2011). Consiste no escoamento de petróleo bruto da Indonésia de uma plataforma central de processamento (*Central Processing Platform, CPP*) para uma plataforma de processamento flutuante (*Floating Production Storage Offloading, FPSO*) (Figura 5.28).

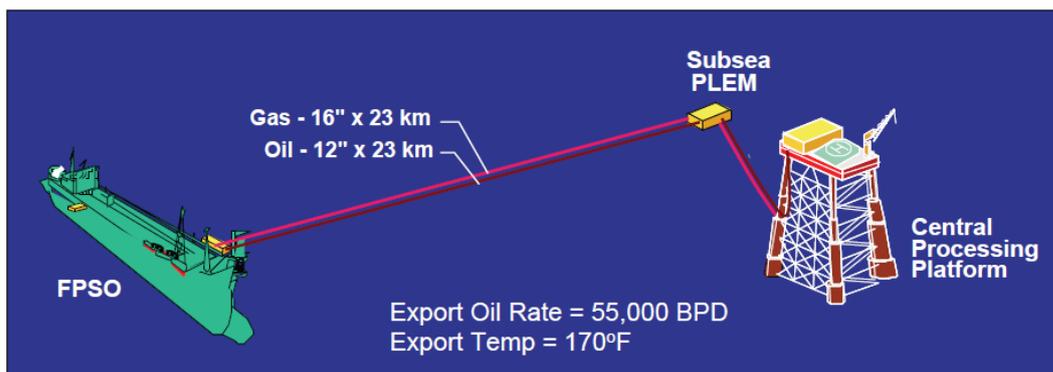


Figura 5.28: Ilustração do caso real fornecida por Singh *et al.* (2011).

A Figura 5.28 (Singh *et al.*, 2011) ilustra esquematicamente a geometria e condições de operação. A tubulação analisada tem um comprimento axial de 23 km, diâmetro interno de 0,3048 m (12 in) e diâmetro externo de 0,324 m (12,75 in), condutividade térmica de 44 W/m/K, rugosidade de 50 μm , coeficiente externo de troca de calor de 22 W/m²/K e uma camada externa de cimento de 0,05 m resultando em um coeficiente global, considerando as resistências térmicas de condução e a convecção externa, calculado como $Ug =$

$31 \text{ W/m}^2/\text{K}$. O petróleo perde calor para o ambiente marinho que se encontra a $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Na atual análise, assume-se que a tubulação encontra-se completamente na horizontal, podendo este ser um termo adicional de incerteza para a solução.

À medida que o petróleo é resfriado, ocorre a deposição da parafina, diminuindo a área livre de escoamento, causando um aumento na diferença de pressão entre entrada e saída. Com uma frequência aproximadamente semanal, há uma passagem de um “*PIG*” para fazer a limpeza da tubulação. Entre estas passagens, percebe-se que ao formar depósito, a queda de pressão aumenta novamente. A Figura 5.29, também fornecida pelo trabalho de Singh *et al.* (2011), ilustra as condições de operação: a vazão é constante dada por 55000 bpd ($0,1012 \text{ m}^3/\text{s}$ ou $607,243 \text{ lt/min}$), a pressão de chegada no *CPP* é de 350 psig ($364,7 \text{ psi}$ ou $\sim 2,5 \text{ MPa}$), a queda de pressão no duto limpo, logo após a passagem do *PIG*, é de $214,7 \text{ psi}$ ($1,48 \text{ MPa}$), subindo para $314,7 \text{ psi}$ ($2,17 \text{ MPa}$) devido à presença do depósito e a temperatura de injeção do fluido é de $74 \text{ }^\circ\text{C}$.

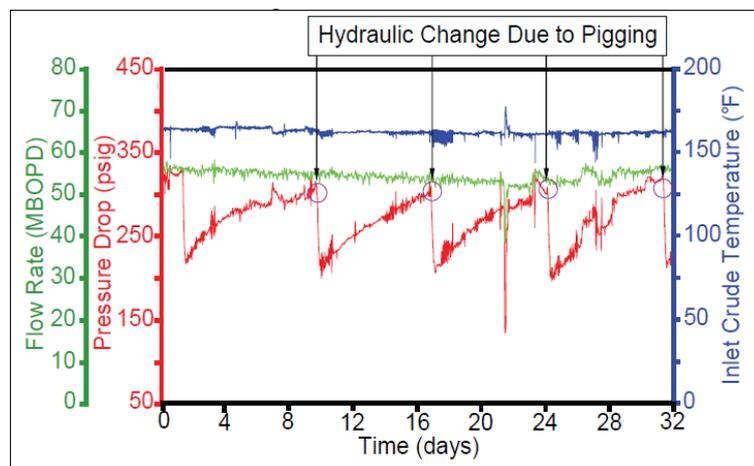


Figura 5.29: Dados de operação fornecidos em Singh *et al.* (2011).

A Figura 5.30, fornecida por Singh *et al.* (2011), mostra a composição do fluido de análise, ilustrando a fração mássica em função do número de carbono da composição de todos os hidrocarbonetos e dos n-alcenos presentes, obtida através de uma análise cromatográfica (*High Temperature Gas Chromatography, HTGC*). De acordo com as informações fornecidas por Singh. *et al.* (2011), a mistura possui conteúdo mássico de parafina ($n\text{-C}_{19+}$) igual a 17 % e sua densidade é em torno de 800 kg/m^3 e assumiu-se a viscosidade como $0,01 \text{ Pa}\cdot\text{s}$, sendo este valor o utilizado no presente trabalho.

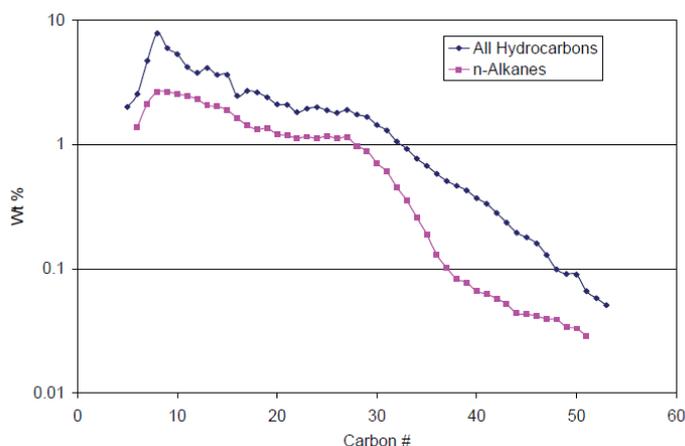


Figura 5.30: Composição mássica do fluido utilizado fornecido por Singh *et al.* (2011).

É importante ressaltar que existe uma incerteza no levantamento dos dados, fornecidos por Singh *et al.* (2011), já que a soma da fração mássica de todos os hidrocarbonetos da Figura 5.30 não atinge o valor de 100 %, mas sim próximo de 87 %.

Visando contornar este problema, foi realizada uma normalização da composição dos hidrocarbonetos, fornecida na Tabela 5.5, de forma a obter 100 % na soma das frações mássicas de cada componente. A partir da Figura 5.30, obteve-se a Tabela 5.5 que descreve a fração mássica dos componentes normalizados, expressa com o número de carbono presente e assumindo o número de hidrogênios como $H = 2C + 2$. A partir dos dados da composição, foi possível estimar a massa molecular da mistura, sendo 181 g/mol .

Para completar a definição da mistura, é preciso caracterizar o solvente, de forma a obter uma curva da fração mássica da fase sólida (B_s) em função da temperatura, análoga à da referência (Singh *et al.*, 2011). A partir da normalização dos dados fornecidos pela Figura 5.30, obteve-se $164,69 \text{ g/mol}$ como massa molecular do solvente. Para a definição do solvente, na ausência de dados completos na referência, seguiu-se inicialmente as recomendações dadas por Coutinho & Daridon (2001), *i.e.*, simplificou-se o solvente como um único pseudocomponente tal que a massa molecular da mistura seja conservada e a composição dos n-alcenos (parafina) seja mantida. A partir destas recomendações, definiu-se a primeira mistura, “Mistura A”, que mantém a massa molecular da mistura estimada de 181 g/mol e 17 % de massa de parafina ($n\text{-}C_{19+}$), sendo solvente definido como o pseudocomponente $C_{12}H_{18}$, pois este contém a massa molecular de aproximadamente 162 g/mol , bem próximo do encontrado pela

normalização das composições mássicas. Sendo assim, a composição mássica da “Mistura A” é descrita por 83 % de $C_{12}H_{18}$ e todos os n-alcenos ($n-C_{19+}$) descritos na Tabela 5.3. A composição completa da “Mistura A” é descrita na Tabela 5.6.

Tabela 5.5 – Composição mássica normalizada dos hidrocarbonetos e dos n-alcenos presente na mistura de Singh et al. (2011).

Comp.	hidrocarbonetos	n-alcenos	Comp.	hidrocarbonetos	n-alcenos
C_5H_{12}	0,022769		$C_{30}H_{62}$	0,016323	0,007483
C_6H_{14}	0,029278		$C_{31}H_{64}$	0,014826	0,006538
C_7H_{16}	0,053694		$C_{32}H_{66}$	0,012143	0,004762
C_8H_{18}	0,090114		$C_{33}H_{68}$	0,010550	0,003787
C_9H_{20}	0,068536		$C_{34}H_{70}$	0,008769	0,002742
$C_{10}H_{22}$	0,060888		$C_{35}H_{72}$	0,007734	0,002009
$C_{11}H_{24}$	0,048412		$C_{36}H_{74}$	0,006670	0,001364
$C_{12}H_{26}$	0,043010		$C_{37}H_{76}$	0,005839	0,001078
$C_{13}H_{28}$	0,047001		$C_{38}H_{78}$	0,005226	0,000883
$C_{14}H_{30}$	0,041143		$C_{39}H_{80}$	0,004889	0,000809
$C_{15}H_{32}$	0,042379		$C_{40}H_{82}$	0,004248	0,000703
$C_{16}H_{34}$	0,028007		$C_{41}H_{84}$	0,003830	0,000666
$C_{17}H_{36}$	0,030834		$C_{42}H_{86}$	0,003231	0,000607
$C_{18}H_{38}$	0,030157		$C_{43}H_{88}$	0,002706	0,000559
$C_{19}H_{40}$	0,027596	0,014357	$C_{44}H_{90}$	0,002249	0,000469
$C_{20}H_{42}$	0,023802	0,012841	$C_{45}H_{92}$	0,002028	0,000458
$C_{21}H_{44}$	0,023978	0,012617	$C_{46}H_{94}$	0,001828	0,000442
$C_{22}H_{46}$	0,020835	0,011968	$C_{47}H_{96}$	0,001464	0,000419
$C_{23}H_{48}$	0,022104	0,012397	$C_{48}H_{98}$	0,001122	0,000414
$C_{24}H_{50}$	0,023108	0,012039	$C_{49}H_{100}$	0,001027	0,000358
$C_{25}H_{52}$	0,021460	0,012470	$C_{50}H_{102}$	0,001034	0,000351
$C_{26}H_{54}$	0,020529	0,011968	$C_{51}H_{104}$	0,000753	0,000302
$C_{27}H_{56}$	0,021780	0,012397	$C_{52}H_{106}$	0,000659	
$C_{28}H_{58}$	0,019931	0,010334	$C_{53}H_{108}$	0,000581	
$C_{29}H_{60}$	0,018925	0,009408			

Para verificar a validade da definição do solvente, assim como a composição da parafina correspondente a “Mistura A”, investigou-se o comportamento da fração de massa do sólido, B_s , em função da temperatura, obtida através do modelo termodinâmico implementado no presente estudo (Coutinho *et al.*, 2006), e comparou-se com a informação apresentada por Singh *et al.* (2011) na Figura 5.31. A pressão utilizada para gerar essa comparação foi de 101325 Pa. Uma análise preliminar dos dados mostrou que a fração de sólido tem pequena dependência na pressão. Vale mencionar, que a referência não informa que pressão foi utilizada para a obtenção da curva de fração em massa de sólido apresentada.

A partir do comportamento da fração em massa de sólido com a temperatura, fornecido por Singh *et al.* (2011) e apresentado na Figura 5.31, tem-se que a temperatura para 2 % de sólido contido na mistura é de 35 °C e a temperatura inicial de aparecimento de cristais sólidos na mistura é 55 °C.

Analisando a Figura 5.31, observa-se que a curva da “Mistura A” não condiz com o comportamento fornecido por Singh *et al.* (2011). Uma possível razão para isto acontecer é a incerteza da soma das composições dos hidrocarbonetos fornecidos não ser 100 % antes da normalização, como mencionado anteriormente.

Uma vez que a “Mistura A” não reproduz o comportamento da fração de massa fornecido por Singh *et al.* (2011), e lembrando que no estudo não é fornecido a massa molecular da mistura, criou-se uma segunda mistura, a “Mistura B”. Esta também mantém a composição mássica dos n-alcanos (parafina, n-C₁₉₊), mas utiliza o pseudocomponente C₁₅H₃₂ para caracterizar o solvente. Embora, o C₁₅H₃₂ não possa se comportar como solvente a temperaturas muito baixas (Temperatura de fusão: 16,8 a 10,0 °C), a menor temperatura nos dados de campo do Singh *et al.* (2011) é 25 °C, conseqüentemente, o C₁₅H₃₂ pode ser considerado um pseudocomponente aceitável para o caso atual. Buscou-se utilizar desta “Mistura B”, pois sua curva de fração de massa de sólido é próxima à da referência e a mistura contém a real razão de n-alcanos fornecida. Entretanto, ao utilizar este pseudocomponente (C₁₅H₃₂), a massa molecular da mistura é ligeiramente maior em relação à estimada inicialmente, sendo esta 227 g/mol. A Figura 5.31 ainda apresenta a curva de fração mássica obtida para a “Mistura B” através do modelo termodinâmico implementado (Coutinho *et al.*, 2006). Nota-se que comparado à “Mistura A”, a “Mistura B” reproduz melhor o comportamento da fração mássica apresentada por Singh *et al.* (2011). A composição da “Mistura B” também é fornecida na Tabela 5.6.

Visando aproximar-se um pouco mais da curva de fração mássica, decidiu-se criar a “Mistura C”, tal que o solvente tivesse 76 % da fração mássica e fosse caracterizado pelo pseudocomponente C₁₂H₂₆ e a diferença da massa do solvente em relação à inicial (83 %) fosse redistribuída nos n-alcanos. A massa molecular da “Mistura C” foi estipulada em 195 g/mol, somente 7,7 % a mais do que a massa molecular da mistura inicialmente estimada. O detalhe da fração mássica de cada componente da “Mistura C” pode ser também consultado na Tabela 5.6. A curva da

fração mássica em função da temperatura da “Mistura C” também encontra-se ilustrada na Figura 5.31, em que esta foi obtida por meio do modelo termodinâmico (Coutinho *et al.*, 2006) implementado. Pode-se observar que a “Mistura C” é a que mais se aproxima da curva de fração de massa de sólido em função da temperatura apresentada por Singh *et al.* (2011), especialmente para temperaturas abaixo de 35 °C.

A temperatura inicial de aparecimento de cristais sólidos na mistura é 55 °C. A partir do comportamento da fração em massa de sólido com a temperatura fornecido por Singh *et al.* (2011), e apresentado na Figura 5.31, tem-se que a temperatura para 2 % de sólido contido na mistura é de 35 °.

Tabela 5.6 – Fração mássica da composição utilizada na “Mistura A”, “Mistura B” e “Mistura C”.

Componentes	Mistura A	Mistura B	Mistura C
C ₁₂ H ₁₈	0,83	-	-
C ₁₅ H ₃₂	-	0,83	-
C ₁₂ H ₂₆	-	-	0,76
C ₁₉ H ₄₀	0,014357		0,017298
C ₂₀ H ₄₂	0,012841		0,015783
C ₂₁ H ₄₄	0,012617		0,015558
C ₂₂ H ₄₆	0,011968		0,014909
C ₂₃ H ₄₈	0,012397		0,015338
C ₂₄ H ₅₀	0,012039		0,014980
C ₂₅ H ₅₂	0,012470		0,015412
C ₂₆ H ₅₄	0,011968		0,014909
C ₂₇ H ₅₆	0,012397		0,015338
C ₂₈ H ₅₈	0,010334		0,013276
C ₂₉ H ₆₀	0,009408		0,012349
C ₃₀ H ₆₂	0,007483		0,010425
C ₃₁ H ₆₄	0,006538		0,009479
C ₃₂ H ₆₆	0,004762		0,007703
C ₃₃ H ₆₈	0,003787		0,006729
C ₃₄ H ₇₀	0,002742		0,005684
C ₃₅ H ₇₂	0,002009		0,004950
C ₃₆ H ₇₄	0,001364		0,002614
C ₃₇ H ₇₆	0,001078		0,002328
C ₃₈ H ₇₈	0,000883		0,002133
C ₃₉ H ₈₀	0,000809		0,002059
C ₄₀ H ₈₂	0,000703		0,001953
C ₄₁ H ₈₄	0,000666		0,001916
C ₄₂ H ₈₆	0,000607		0,001857
C ₄₃ H ₈₈	0,000559		0,001809

$C_{44}H_{90}$	0,000469	0,001719
$C_{45}H_{92}$	0,000458	0,001708
$C_{46}H_{94}$	0,000442	0,001692
$C_{47}H_{96}$	0,000419	0,001669
$C_{48}H_{98}$	0,000414	0,001664
$C_{49}H_{100}$	0,000358	0,001608
$C_{50}H_{102}$	0,000351	0,001601
$C_{51}H_{104}$	0,000302	0,001552

É válido ressaltar que as propriedades termodinâmicas e a fração de volume de sólido possui uma variação quase que desprezível comparada a variação devido à mudança de temperatura. Como a relação entre a fração de volume de sólido e fração mássica de sólido descrita pela Equação (3.8) é muito próxima de 1, o comportamento da curva dessas duas variáveis em função da temperatura são muito semelhantes.

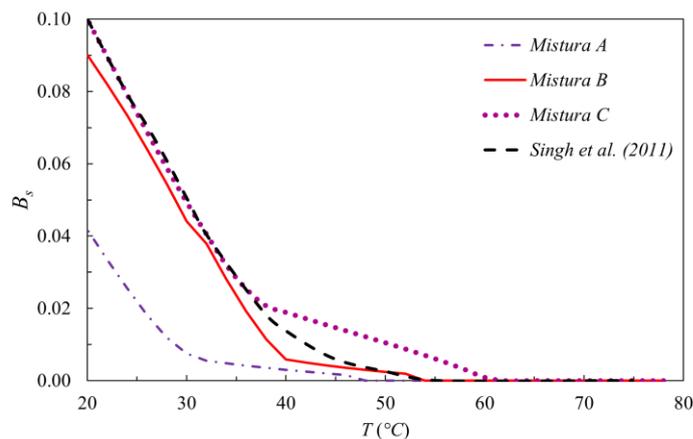
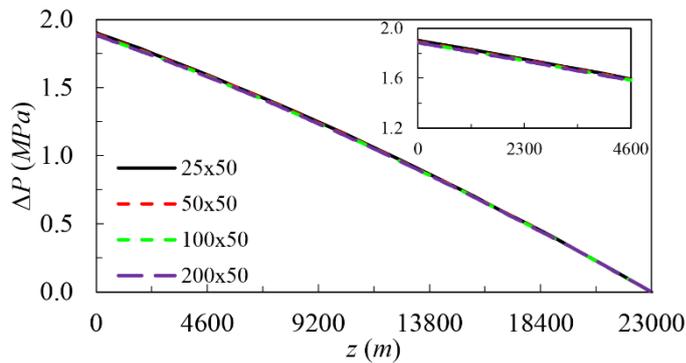


Figura 5.31: Comparação da fração mássica presente na mistura fornecida por Singh *et al.* (2011) e o modelo de múltiplas soluções sólidas para as misturas A, B e C.

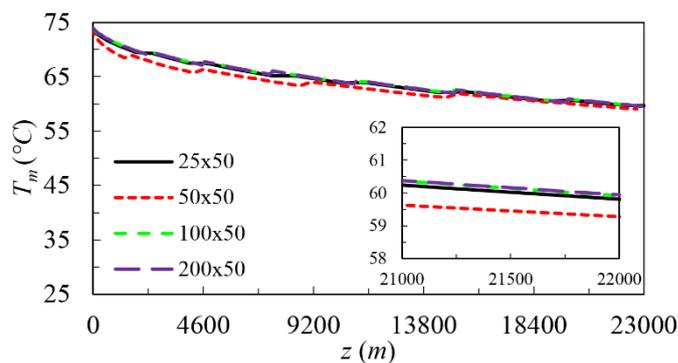
5.3.1. Definição da malha

Com os dados disponíveis, foram feitas simulações do caso estudado. Para a determinação do tamanho da malha adequada, fez-se um teste de malha analisando a variação axial da pressão e temperatura de mistura para verificar qual seria a melhor malha nesta direção. A Figura 5.32 descreve a diferença entre as malhas ilustrando a diferença de pressão em relação à pressão na saída, $\Delta P = \bar{P} - \bar{P}_{saída}$, a temperatura de mistura e a espessura do depósito após 2 dias. São avaliadas 4 malhas na direção axial, contendo 25, 50, 100 e 200 volumes de controles. Pode-se perceber que a partir de 100 volumes de controle, a solução se torna

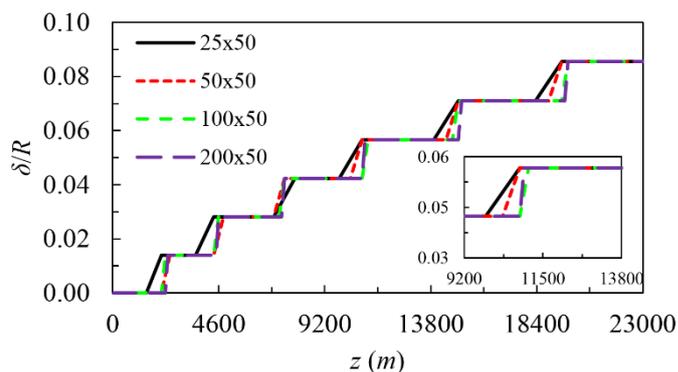
independente da malha, então foi escolhido 100 volumes de controle na direção axial.



(a) pressão relativa à saída.



(b) temperatura de mistura.

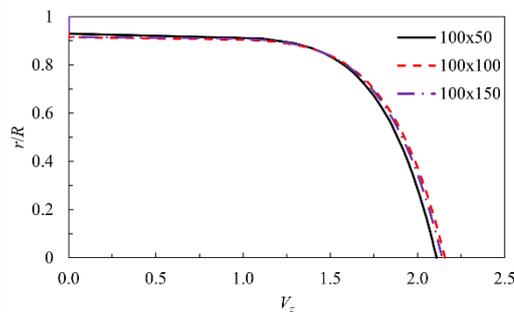


(c) espessura de depósito.

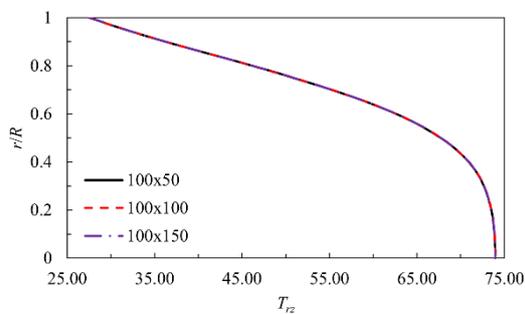
Figura 5.32: Comparação das malhas na direção axial, ilustrando (a) uma pressão de referência, (b) temperatura de mistura e (c) a espessura ao longo da direção axial para o caso 3.

Para a direção radial, analisou-se o perfil de velocidade, temperatura e fração de volume de sólido no final do duto ($z = 23 \text{ km}$) em 2 dias, para 3 malhas distintas, contendo 50, 100 e 150 volumes de controle. Na Figura 5.33 é possível ver essas comparações e a malha com 100 volumes de controle mostrou-se satisfatória para obter uma solução independentemente do tamanho da malha.

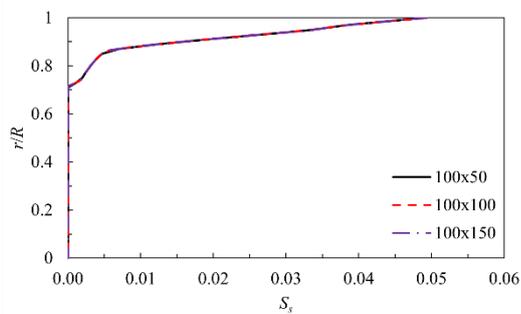
Percebe-se que utilizando 50 volumes de controle a simulação retorna um valor satisfatório, porém, com 100 volumes de controle é possível obter y^+ dentro da subcamada viscosa ao utilizar a Lei da Parede, correspondendo a um perfil de temperatura linear para o fluxo de calor na interface do depósito. Além disso, é possível perceber que as três malhas apresentam boa concordância para a temperatura radial e fração de volume de sólido. A única diferença é para o perfil de temperatura na simetria, sendo a diferença entre as malhas de 100 e 150 volumes de controle igual a 0,74 %.



(a) velocidade radial



(b) Temperatura



(c) Fração de sólido

Figura 5.33: Comparação da malha na direção radial para o caso 2, após 2 dias do início do processo de deposição.

Com relação ao passo de tempo, foi escolhido 600 segundos pois a partir desse valor as variações da pressão em relação à saída, $\Delta P = \bar{P} - \bar{P}_{saida}$, não são mais influenciadas devido ao passo de tempo, como pode ser visto na Figura 5.34.

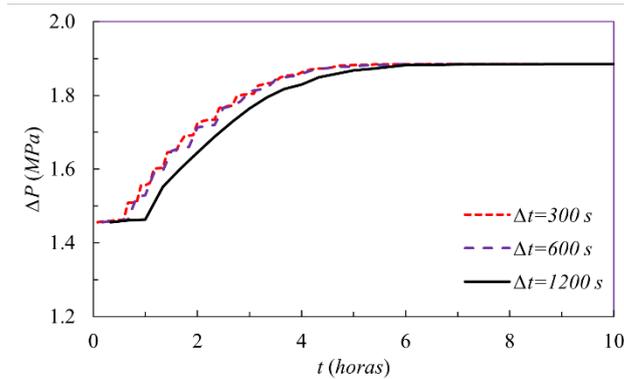


Figura 5.34: Comparação do passo de tempo para obtenção da queda de pressão para o caso 2.

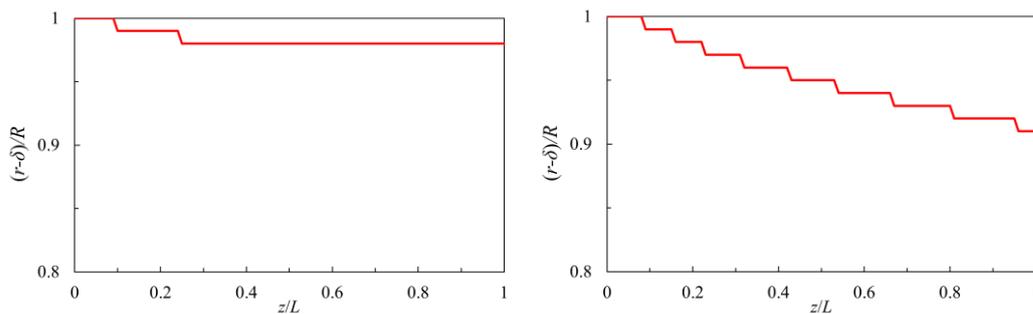
5.3.2. Variação espacial

Utilizando a “Mistura B”, apresenta-se na Figura 5.35(a) a variação do raio correspondente a área livre de escoamento ao longo do duto, após 1 hora e após 7 dias de início do processo, o que corresponde a um dos ciclos entre passagens de “PIG”. Observa-se que o depósito ocupa aproximadamente 10 % do raio duto para 7 dias. O perfil “em degrau” apresentado é uma consequência da malha e do modelo, que bloqueia um volume de controle ao escoamento quando a saturação de sólido é maior que 2 %. Na Figura 5.35 também são ilustrados os perfis radiais da velocidade axial, temperatura e da saturação de sólido, nas coordenadas axiais correspondentes a $z/L = 0,25, 0,50$ e $0,75$. Para facilitar a visualização dos dados, uma linha indicando a posição do depósito também foi incluída nos gráficos.

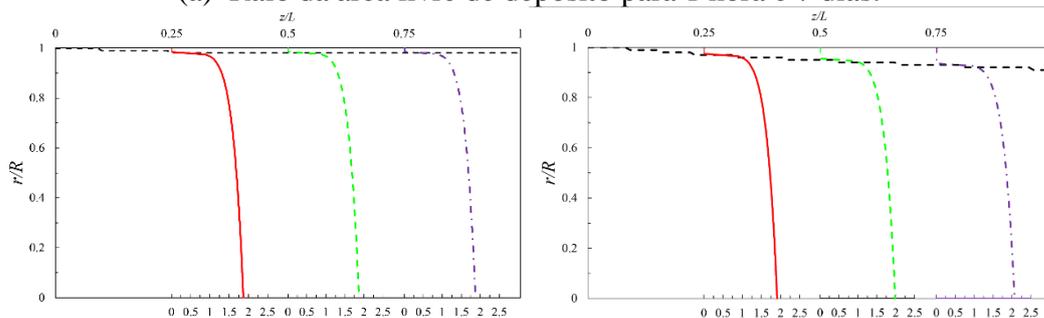
Percebe-se na Figura 5.35(b) que a velocidade é nula dentro do depósito, como mencionado anteriormente. Nota-se ainda, um aumento da velocidade com a diminuição da área livre ao escoamento. Como o escoamento é turbulento, o perfil de velocidade é aproximadamente uniforme na seção transversal. A Figura 5.35(c) apresenta o perfil de temperatura variando na direção radial com valores mais baixos perto da parede, onde ocorre a deposição, e com valores mais altos na região entre a simetria e a interface do depósito. Neste caso, observa-se uma maior variação do perfil de temperatura na seção transversal, pois a temperatura é afetada não só pela difusão radial, mas também pela convecção axial que transporta fluido quente. Perto da simetria, os termos convectivos são muito mais influentes e a temperatura se aproxima do valor imposto na entrada.

A formação do depósito ocorre na temperatura em que o fluido contém 2 % de fração de volume de sólido e observa-se que dentro do depósito a fração de

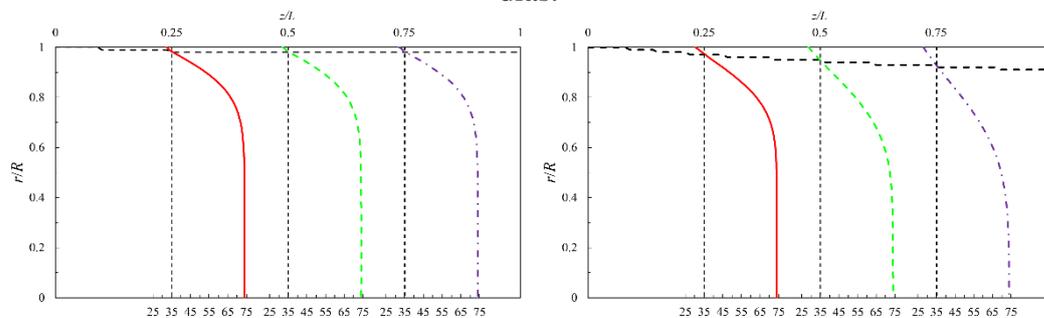
volume aumenta conforme a temperatura é menor, Figura 5.35(d). Mais perto da saída do duto, há uma maior fração de volume de sólido presente na mistura e, com isso, um depósito maior.



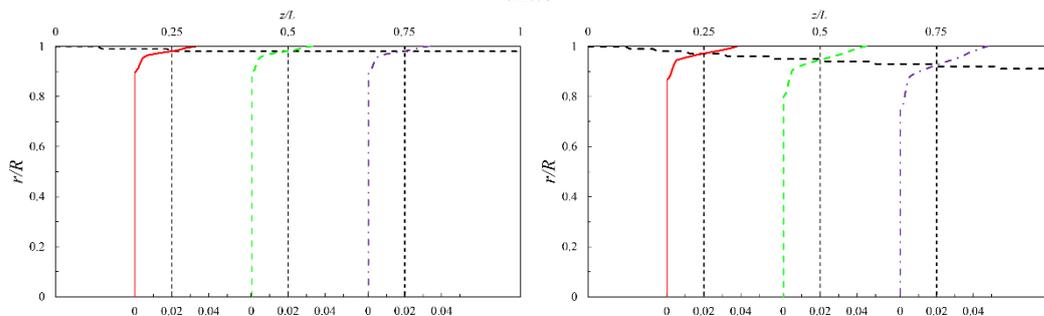
(a) Raio da área livre de depósito para 1 hora e 7 dias.



(b) Perfil radial de velocidade em diferentes seções transversais para 1 hora e 7 dias.



(c) Perfil radial de temperatura em diferentes seções transversais para 1 hora e 7 dias



(d) perfil radial de fração de sólido diferentes seções transversais para 1 hora e 7 dias.

Figura 5.35: Distribuições referentes a “Mistura B” do atual modelo após 7 dias de deposição de (a) raio livre ao escoamento, (b) velocidade (c), temperatura e (d) fração de sólido.

5.3.3. Comparação com a literatura

Nesta seção, uma comparação com os dados apresentados por Singh *et al.* (2011) é realizada. No entanto, como a definição das condições de contorno afeta fortemente qualquer problema, assim como a composição e as propriedades do fluido, e estas grandezas não são claramente definidas na referência, a presente comparação fica prejudicada, resultando numa comparação apenas qualitativa.

O trabalho de Singh *et al.* (2011) expressa, através de dados de campo, um fator k , expresso na Equação (5.4), em que este é a adimensionalização da queda de pressão com a velocidade (v) para cada instante de tempo durante a produção. Através dessa adimensionalização, também é obtido um fator k_o , sendo este o valor inicial sem formação de depósito. A espessura ao longo do tempo fornecida é obtida através da razão entre esses dois fatores (Equação (5.5)). A forma analítica de obter o coeficiente k é descrita no trabalho de Singh *et al.* (2011) através da utilização de uma correlação de fator de atrito diferente da utilizada no presente modelo. Porém, a diferença dos fatores de atrito do presente modelo e de Singh *et al.* (2011) é muito pequena, sendo 0,00078 (3 %), logo, este não é considerado um fator adicional de divergência entre os resultados. Além do fator de atrito, o cálculo deste fator k depende das propriedades do fluido (viscosidade e densidade mássica) e da geometria antes e após formar a espessura do depósito, sendo R_i o raio da tubulação, R_i^o o raio da tubulação limpa e L o comprimento da tubulação. Para a obtenção do coeficiente k , Singh *et al.* (2011) assume um valor constante para essas variáveis, em que apenas o raio da tubulação com depósito varia em cada instante de tempo. Isto é mais uma diferença em relação ao presente modelo, pois, neste trabalho, tanto as propriedades quanto o depósito variam ao longo da direção axial para cada instante de tempo.

$$k = \frac{\Delta P}{v_o^{1,75}} = \frac{0,158 L \mu^{0,25} \rho^{0,75} (2 R_i^o)^{3,5}}{(2 R_i)^{4,75}} \quad (5.4)$$

$$\delta = R_i^o \left[1 - \left(\frac{k_o}{k} \right)^{\frac{1}{4,75}} \right] \quad (5.5)$$

A Figura 5.35a mostra a comparação da espessura média δ_m do atual modelo com a de Singh *et al.* (2011). Na figura é possível observar duas curvas de formação

de depósito, uma utilizando a “Mistura B” e a outra utilização a “Mistura C”. Resultados de deposição usando a “Mistura A” não são apresentados já que a temperatura da mistura quando S_s é igual a 2 % (critério de deposição) é 24 °C e esta é menor do que a temperatura de resfriamento (25 °C) fornecida por Singh *et al.* (2011), conseqüentemente não é possível prever formação de depósito com a “Mistura A” nas condições térmicas do problema analisado. Percebe-se na Figura 5.36a que, para os dois casos, há uma formação de depósito nos primeiros instantes de tempo e atinge um regime estável de depósito rapidamente. Nota-se que o valor obtido é aproximadamente igual a média no tempo do perfil apresentado na referência, logo, superestima a espessura no início do processo e subestima no final. As previsões obtidas com as misturas B e C são muito semelhantes. Na Figura 5.36b, ilustra-se a comparação da variação da queda de pressão ao longo do tempo. Devido ao crescimento do depósito nos primeiros instantes de tempo, a queda de pressão cresce, se estabilizando quando o depósito chega no seu valor máximo.

A Figura 5.37 ilustra a variação da temperatura de mistura (T_m), a temperatura de interface (T_i) e a temperatura na parede (T_w) no final do duto ao longo do tempo. Observa-se que assim como a pressão, a temperatura de mistura avança no tempo nos primeiros instantes e atinge rapidamente seu equilíbrio térmico devido à troca de calor do fluido quente com o ambiente frio. Já a temperatura de interface, avança no tempo até estabilizar no valor da temperatura de fração volumétrica equivalente à 2 % de sólido. A temperatura da parede aproxima-se da temperatura do ambiente devido à influência convectiva do fluido quente ser menor na saída e neste local ser completamente dominado pelo coeficiente de troca de calor. Pode-se perceber que a estabilidade da solução ocorre em questão de horas e como o critério de deposição é dependente do campo de temperatura, por não haver mais variação da temperatura, o depósito se estabiliza.

Na Figura 5.38 é possível ver o perfil de temperatura de mistura e o perfil de temperatura na parede para 3 instantes de tempo, sendo 1 hora, 2 horas e 2 dias. Há uma queda, nos perfis, próximo à saída devido à troca de calor do fluido quente com o ambiente frio, mas percebe-se que esta variação é pequena após as primeiras horas.

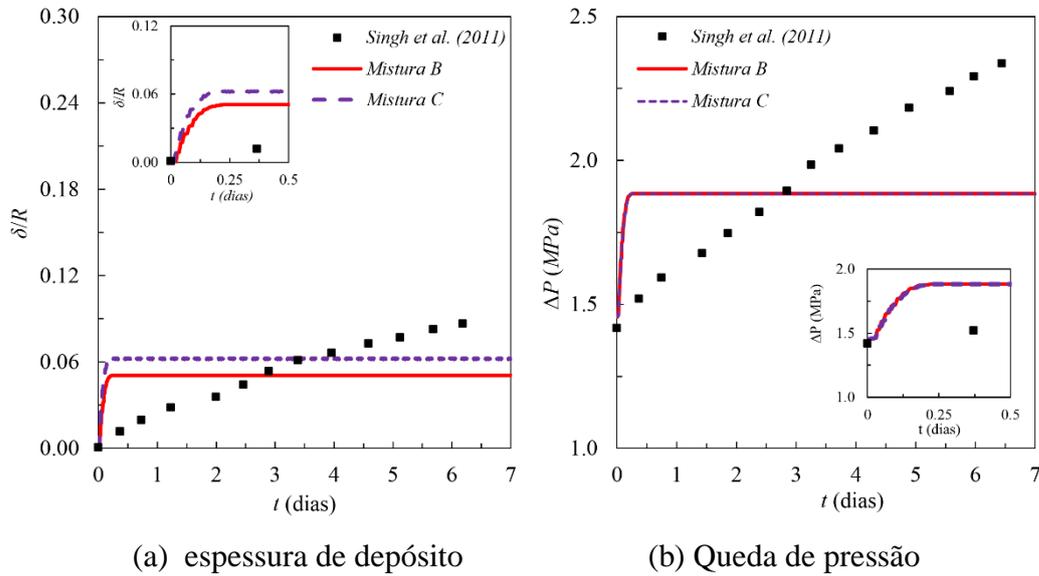


Figura 5.36: Comparação da espessura adimensional (a) e queda de pressão (b) ao longo do tempo entre o modelo atual e dados disponíveis em Singh *et al.* 2011.

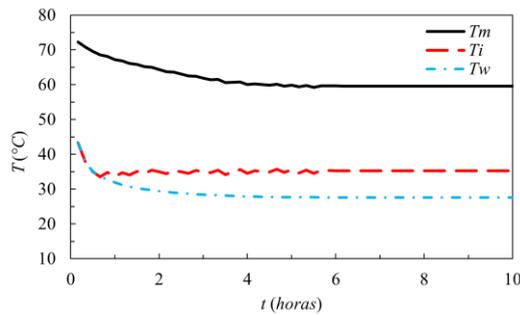


Figura 5.37: Temperatura de mistura, da interface e da parede na saída da tubulação expresso em função do tempo.

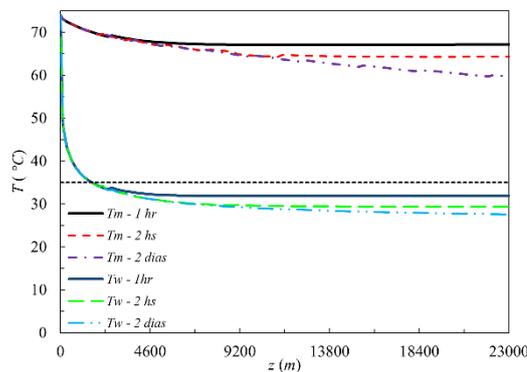


Figura 5.38: Temperatura de mistura e temperatura da parede para 3 instantes de tempo distintos.

Os resultados obtidos não apresentam concordância razoável com a referência. Analisando os resultados obtidos com o presente modelo para o presente teste, observa-se, como no caso anterior, que uma solução estacionária é muito rapidamente obtida.

A ausência dos termos de variação temporal na equação da conservação de massa e quantidade de movimento pode ter uma influência grande neste resultado. Além disso, os termos de inércia da equação de Navier-Stokes também foram desprezados, o que pode influenciar na obtenção de um perfil uniforme ao longo do domínio.

No presente modelo, a velocidade radial é nula pois despreza-se a influência do movimento vertical para a deposição. Uma possível melhoria no caso turbulento seria introduzir um modelo com uma viscosidade turbulenta na equação da energia para, assim, aumentar a difusão radial devido as flutuações. Este termo adicional pode melhorar a captação da turbulência e prever perfis de temperaturas mais achatados na direção radial, com gradientes de temperaturas menos suaves como na Figura 5.35c, possibilitando uma melhor previsão da deposição.

Adicionalmente, existem muitas incertezas na definição do problema, não permitindo afirmar se as discrepâncias estão associadas a modelagem ou as condições de operação do teste.

6. Comentários Finais

No presente trabalho, uma proposta de um modelo unidimensional simplificado para prever deposição de parafina para ser aplicado em situações práticas de campo é apresentada. O modelo consiste em uma formulação unidimensional para a parte hidrodinâmica, desprezando inércia e assumindo escoamento localmente desenvolvido, com perfil conhecido de velocidade. Com relação a troca térmica, desenvolveu-se uma modelagem bidimensional para a equação da energia, na qual a convecção atual na direção axial e a difusão na direção radial. A formação do depósito é baseada na fração volumétrica de sólido maior ou igual a 2 %, sendo essa grandeza obtida através de um modelo termodinâmico de Múltiplas Soluções Sólidas. Assumindo composição constante, as propriedades do escoamento são obtidas através de interpolação em tabelas, geradas numa etapa de pré-processamento em função da composição do fluido, para uma faixa de pressão e temperatura de cada caso analisado.

Três casos testes foram analisados. Dois correspondentes a experimentos laboratoriais em regime laminar e um correspondente a uma operação de campo.

O primeiro caso laboratorial é correspondente a um duto anular. Neste caso, obteve-se boa concordância dos dados de temperatura e espessura de depósito, mostrando que o modelo atual consegue prever a espessura de deposição e avaliar a fração de volume de sólido presente na mistura dentro do domínio de forma satisfatória. Neste caso, todos os dados necessários ao teste encontravam-se disponíveis, desde a perfeita caracterização do fluido até as condições de contorno. O segundo caso precisou sofrer algumas adaptações devido à falta de informações necessárias para reproduzir o experimento, mas foi possível que o modelo pudesse prever resultado satisfatório de perfil de temperatura e espessura de depósito ao longo da tubulação. O terceiro caso não apresentou resultados satisfatórios, em grande parte pela incerteza da definição de propriedades e condições de contorno.

O modelo termodinâmico tem uma alta dependência da composição da mistura, logo, a fração de volume de sólido e a temperatura inicial de aparecimento

de cristais podem variar dependendo da composição fornecida, indicando que a composição precisa ser muito bem caracterizada.

Para todos os casos, observou-se um transiente muito rápido, o que pode indicar a necessidade de eliminar a hipótese de desprezar os termos de inércia e transiente da conservação de massa.

No caso de escoamento turbulento, considerou somente a convecção axial. No entanto, a turbulência associada com as flutuações na direção radial, pode induzir a um aumento de difusão radial, que pode auxiliar a prever melhor a troca térmica.

Sugere-se que futuramente investigue a utilização dos termos de inércia e variação temporal da equação de Navier-Stokes para analisar o escoamento e a variação temporal. Além disso, outro termo que pode ser analisado futuramente é a influência dos termos difusivos na direção axial para a equação de conservação de energia. Um modelo de turbulência para avaliar o fluxo difusivo radial pode representar de forma mais realista o problema.

Recomenda-se também a inclusão de modelos de fluidos não-Newtonianos, pois uma vez que as partículas de sólido saem de solução, este se comporta como um gel, com comportamento tipicamente não-Newtoniano.

Finalmente, um número significativamente maior de testes deve ser realizado.

Bibliografia

ADEYANJU, O. A.; OYEKUNLE, L. O. **Experimental study of water-in-oil emulsion flow on wax deposition in subsea pipelines.** Journal of Petroleum Science and Engineering, v. 182, p. 106294. 2019.

ANISUZZAMAN, S. M.; ABANG, S.; BONO, A.; KRISHNAIAH, D.; KARALI, R.; SAFUAN, M. K. **Wax inhibitor based on ethylene vinyl acetate with methyl methacrylate and diethanolamine for crude oil pipeline.** Conference Series: Materials Science and Engineering, v. 206, n. 1, p. 012074. 2017.

ARUMUGAM, S.; KASUMU, A. S.; MEHROTRA, A. K. **Modeling of solids deposition from “waxy” mixtures in “hot flow” and “cold flow” regimes in a pipeline operating under turbulent flow.** Energy & fuels, v. 27, n. 11, p. 6477-6490, 2013.

AZEVEDO, L.F.A.; NIECKELE, A.O.; IBANEZ, I.; LINHARES, R. **Relatório técnico 2 do Estudo de deposição de parafina em dutos - Fase 2, Projeto de P&D da Petrobras.** 2020.

AZEVEDO, L. F.A.; TEIXEIRA, A.O. **A critical review of the modeling of wax deposition mechanisms.** Petroleum Science and Technology, v. 21, n. 3-4, p. 393-408. 2003.

AZEVEDO, L. F. A.; BRACM, A. M. B.; NIECKELE, A. O.; NACCACHE, M. F.; GOMES, M. G. **Simple Hydrodynamic Models for the Prediction of Pig Motions in Pipelines.** Offshore Technology Conference, OnePetro. 1996.

BAI, J.; JIN, X.; WU, J.-T. **Multifunctional anti-wax coatings for paraffin control in oil pipelines.** Petroleum Science, v. 16, n. 3, p. 619-631. 2019.

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, v. 51, n. 13-14, p. 3387-3398. 2008.

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.** Industrial & engineering chemistry research, v. 44, n. 17, p. 6948-6962. 2005.

BIDMUS, H. O.; MEHROTRA, A. K. **Heat-transfer analogy for wax deposition from paraffinic mixtures.** Industrial & engineering chemistry research, v. 43, n. 3, p. 791-803. 2004

BIRD, R. B. **Transport phenomena**. 2a ed. 2002.

BRANCO, T. M. C. R. **Análise de Deslocamento de PIGs em Gasodutos na Presença de Condensados**. Dissertação em Engenharia Mecânica – PUC-Rio, p. 1-132. 2019.

BROWN, T.; NIESEN, V.; ERICKSON, D. **Measurement and prediction of the kinetics of paraffin deposition**. SPE annual technical conference and exhibition, 1993.

BURGER, E.; PERKINS, T.; STRIEGLER, J. **Studies of wax deposition in the trans Alaska pipeline**. Journal of Petroleum Technology, v. 33, n. 06, p. 1075-1086. 1981.

CABANILLAS, J. P.; LEIROZ, A. T.; AZEVEDO, L. F. **Wax deposition in the presence of suspended crystals**. Energy & Fuels, v. 30, n. 1, p. 1-11. 2016.

COUTINHO, J. A.; DARIDON, J. L. **Low-pressure modeling of wax formation in crude oils**. Energy & fuels, v. 15, n. 6, p. 1454-1460. 2001.

COUTINHO, J. A.; MIRANTE, F.; PAULY, J. **A new predictive UNIQUAC for modeling of wax formation in hydrocarbon fluids**. Fluid phase equilibria, v. 247, n. 1-2, p. 8-17. 2006.

DA SILVA, V. M.; DO CARMO, R. P.; FLEMING, F. P.; DARIDON, J. L.; PAULY, J.; TAVARES, F. W. **Paraffin solubility and calorimetric data calculation using Peng-Robinson EoS and modified UNIQUAC models**. Journal of Petroleum Science and Engineering, v. 156, p. 945-957. 2017.

EHSANI, S.; MEHROTRA, A. K. **Validating Heat-Transfer-Based Modeling Approach for Wax Deposition from Paraffinic Mixtures: An Analogy with Ice Deposition**. Energy & Fuels, v. 33, n. 3, p. 1859-1868. 2019.

ERICKSON, D.; NIESEN, V.; BROWN, T. **Thermodynamic measurement and prediction of paraffin precipitation in crude oil**. SPE Annual Technical Conference and Exhibition. 1993.

ESKIN, D.; RATULOWSKI, J.; AKBARZADEH, K. **Modelling wax deposition in oil transport pipelines**. The Canadian Journal of Chemical Engineering, v. 92, n. 6, p. 973-988. 2014.

FLEMING, F. P. **Fundamental study of wax deposition under real flow conditions**. Tese de Doutorado em Engenharia Mecânica, PUC-Rio. 2018.

FLEMING, F. P.; DARIDON, J. L.; AZEVEDO, L. F. A.; PAULY, J. **Direct adjustment of wax thermodynamic model parameter to micro Differential Scanning Calorimetry thermograms**. Fluid Phase Equilibria, v. 436, p. 20-29. 2017.

FOX, R. W.; MCDONALD, A. T.; MITCHELL, J. W. **Fox and McDonald's introduction to fluid mechanics**. 9a ed. 2018.

GÓES, M. R. R.; TEIXEIRA, R. G.; TAVARES, F. W.; SECCHI, A. R. **Wax appearance and prevention in two-phase flow using the multi-solid and drift-flux model**. Journal of Petroleum Science and Engineering, v. 177, p. 374-383. 2019.

HANSEN, J. H.; FREDENSLUND, A.; PEDERSEN, K. S.; RØNNINGSEN, H. P. **A thermodynamic model for predicting wax formation in crude oils**. AIChE Journal, v. 34, n. 12, p. 1937-1942. 1988.

HOLDER, G.; WINKLER, J. **Wax crystallization from distillate fuels .1. Cloud and pour phenomena exhibited by solutions of binary n-paraffin mixtures**. Journal of the Institute of Petroleum, v. 51, n. 499, p. 228-235. 1965.

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

JIANG, H.; LIU, X.; ZHAO, H.; LIU, Y.; MA, C.; LI, X. **Numerical study for removing wax deposition by thermal washing for the waxy crude oil gathering pipeline**. Science Progress, v. 103, n. 3, p. 0036850420958529. 2020.

KANG, P.-S.; HWANG, J. Y.; LIM, J.-S. **Flow Rate Effect on Wax Deposition Behavior in Single-Phase Laminar Flow**. Journal of Energy Resources Technology, v. 141, n. 3. 2019.

LEIROZ, A. T.; ROMERO, M. I.; NIECKELE, A. O.; AZEVEDO, L. F. A. **Wax Deposition Laminar Channel Flow**. Congresso Brasileiro de Engenharia Mecânica, Ouro Preto, MG. 2005.

LI, W.; HUANG, Q.; DONG, X.; GAO, X. **A new model for predicting oil-wax gel strength as a function of wax crystal precipitation and structural characteristics**. Journal of Petroleum Science and Engineering, v. 188, p. 106811, 2020.

LIRA-GALEANA, C.; FIROOZABADI, A.; PRAUSNITZ, J. M. **Thermodynamics of wax precipitation in petroleum mixtures**. AIChE Journal, v. 42, n. 1, p. 239-248. 1996.

LOHRENZ, J.; BRAY, B. G.; CLARK, C. R. **Calculating viscosities of reservoir fluids from their compositions**. Journal of Petroleum Technology, v. 16, n. 10, p. 1.171-1.176. 1964.

LU, Y.; HUANG, Z.; HOFFMANN, R.; AMUNDSEN, L.; FOGLER, H. S. **Counterintuitive effects of the oil flow rate on wax deposition**. Energy & fuels, v. 26, n. 7, p. 4091-4097. 2012.

MAHIR, L. H. A.; MAHIR, L. H. A.; VILAS BÔAS FÁVERO, C.; KETJUNTIWA, T.; FOGLER, H. S.; LARSON, R. G. **Mechanism of wax deposition on cold surfaces: gelation and deposit aging**. *Energy & Fuels*, v. 33, n. 5, p. 3776-3786. 2018.

MATZAIN, A.; APTE, M. S.; ZHANG, H. Q.; VOLK, M.; BRILL, J. P.; CREEK, J. L. **Investigation of paraffin deposition during multiphase flow in pipelines and wellbores—part 1: experiments**. *J. Energy Resour. Technol.*, v. 124, n. 3, p. 180-186. 2002.

MATZAIN, A.; APTE, M. S.; ZHANG, H. Q.; VOLK, M.; REDUS, C. L.; BRILL, J. P.; CREEK, J. L. **Multiphase flow wax deposition modeling**. *Engineering Technology Conference on Energy*, v. 80203, p. 927-937. 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 & fuels*, v. 21, n. 3, p. 1277-1286. 2007.

MEHROTRA, A. K.; EHSANI, S.; HAJ-SHAFIEI, S.; KASUMU, A. S. **A review of heat-transfer mechanism for solid deposition from “waxy” or paraffinic mixtures**. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, v. 98, n. 12, p. 2463-2488. 2020.

MERINO-GARCIA, D.; MARGARONE, M.; CORRERA, S. **Kinetics of waxy gel formation from batch experiments**. *Energy & fuels*, v. 21, n. 3, p. 1287-1295. 2007.

MICHELSEN, M. L. **The isothermal flash problem. Part I. Stability. Fluid Phase Equilibria**, v. 9, n. 1, p. 1–19. 1982.

MINCHOLA, L.; AZEVEDO, L.; NIECKELE, A. **The influence of rheological parameters in wax deposition in channel flow**. *International Heat Transfer Conference*, p.669-676. 2010.

MINCHOLA, L. R.; NIECKELE, A. O.; AZEVEDO, L. F. A. **Modeling Wax Deposition In Channel Flow With Molecular And Brownian Diffusion Models**. *Congresso Nacional de Engenharia Mecânica*. Salvador, Bahia, Brasil. 2008.

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 em Engenharia Mecânica – PUC-Rio*. 2007.

Modeling wax deposition with deposition- release models – NTNU, K.K. Botne, NTNU, 2011. <https://www.yumpu.com/en/document/view/23496552/modeling-wax-deposition-with-deposition-release-models-ntnu>.

MORAN, L. R. M.; OLIVEIRA, F. H. M.; TRAMPUS, B. C.; NIECKELE, A. O.; AZEVEDO, L. F. A.; MENDES, P. R. de S. **Influence of non-Newtonian behavior on wax deposition in a channel flow**. *Proceedings AERC 2011 -7th Annual European Rheology Conference*. Suzdal, Russia. 2011.

MORAN, L. R. M.; NIECKELE, A. O.; AZEVEDO, L. F. A. **Wax deposition of a bingham fluid in channel flow**. Proceedings of the 6th Annual European Rheology Conference, Göteborg, Suécia. 2010.

NIECKELE, A.; BRAGA, A.; AZEVEDO, L. **Transient pig motion through gas and liquid pipelines**. J. Energy Resour. Technol., v. 123, n. 4, p. 260-269. 2001.

PALERMO, T.; TOURNIS, E. **Viscosity prediction of waxy oils: Suspension of fractal aggregates (SoFA) model**. Industrial & Engineering Chemistry Research, v. 54, n. 16, p. 4526-4534. 2015.

PARADELA, F.; QUEIMADA, A. J.; MARRUCHO, I. M.; NETO, C. P.; COUTINHO, J. A. P. **Modeling the thermal conductivity of pure and mixed heavy n-alkanes suitable for the design of phase change materials**. International journal of thermophysics, v. 26, n. 5, p. 1461-1475. 2005.

PATANKAR, S. V. **Numerical heat transfer and fluid flow: Series in computational methods in mechanics and thermal sciences**. 1980.

PENG, D. Y., ROBINSON, D. B. **A new two-constant equation of state**. Ind Eng Chem Fundam, 15, p. 59-64. 1976.

QUAN, Q.; WANG, W.; WANG, P.; YANG, J.; GAO, G.; YANG, L.; GONG, J. **Effect of oil temperature on the wax deposition of crude oil with composition analysis**. Brazilian Journal of Chemical Engineering, v. 33, n. 4, p. 1055-1061. 2016.

QUEIMADA, A. J.; MARRUCHO, I. M.; COUTINHO, J. A.; STENBY, E. H. **Viscosity and liquid density of asymmetric n-alkane mixtures: measurement and modeling**. International journal of thermophysics, v. 26, n.1, p. 47-61. 2005.

RAGUNATHAN, T.; HUSIN, H.; WOOD, C. D. **Wax formation mechanisms, wax chemical inhibitors and factors affecting chemical inhibition**. Applied Sciences, v. 10, n. 2, p. 479. 2020.

RAMIREZ-JARAMILLO, E.; LIRA-GALEANA, C.; MANERO, O. **Modeling wax deposition in pipelines**. Petroleum science and technology, v. 22, n. 7-8, p. 821-861. 2004.

RITTIRONG, A.; PANACHAROENSAWAD, E.; SARICA, C. **Experimental study of paraffin deposition under two-phase gas/oil slug flow in horizontal pipes**. SPE Production & Operations, v. 32, n. 01, p. 99-117. 2017.

ROMERO, M. **Avaliação do mecanismo de difusão molecular para a modelagem da deposição de parafina em dutos de petróleo**. Dissertação de Mestrado em Engenharia Mecânica, PUC-Rio, Rio de Janeiro, RJ, Brasil. 2005.

ROMERO, M. I. R.; LEIROZ, A. T.; NIECKELE, A. O.; AZEVEDO, L. F. A. **Evaluation Of A Diffusion-Based Model To Predict Wax Deposition In**

Petroleum Pipelines. Proceedings of 13-IHTC International Heat and Mass Conference. Sydney: 13 – IHTC. 2006a.

ROMERO, M. I.; NIECKELE, A. O.; AZEVEDO, L. F. A. **Analysis Of Two Dimensional Molecular Diffusion Models For Predicting Wax Deposition In Laminar Flow.** Congress of Thermal Sciences and Engineering. Curitiba, Brasil 2006.

SANDLER, S. I. **Chemical, Biochemical and Engineering Thermodynamics Composites.** 4a. ed. [S.l.]: John Wiley & Sons. 2006.

SCHOU PEDERSEN, K.; SKOVBORG, P.; ROENNINGSSEN, H. P. **Wax precipitation from North Sea crude oils. 4. Thermodynamic modeling.** Energy & Fuels, v. 5, n. 6, p. 924-932. 1991.

SINGH, A.; PANACHAROENSAWAD, E.; SARICA, C. **A mini pilot-scale flow loop experimental study of turbulent flow wax deposition by using a natural gas condensate.** Energy & Fuels, v. 31, n. 3, p. 2457-2478. 2017.

SINGH, A.; Lee, H. S.; Singh, P.; Sarica, C. **Flow assurance: validation of wax deposition models using field data from a subsea pipeline.** Offshore Technology Conference, OnePetro. 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.** Journal of Rheology, v. 43, n. 6, 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, v. 46, n. 5, p. 1059-1074. 2000.

SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M. **Introduction of Chemical Engineering Thermodynamics.** 7. ed. [S.l.]: McGraw-Hill. 2004.

SOUSA, A.; MATOS, H.; GUERREIRO, L. **Preventing and removing wax deposition inside vertical wells: a review.** Journal of Petroleum Exploration and Production Technology, v. 9, n. 3, p. 2091-2107. 2019.

SOUZA, L. **Deposição de parafina em linhas de petróleo. Estudo numérico e experimental.** Tese de Doutorado em Engenharia Mecânica – PUC-Rio, Rio de Janeiro, Brasil. 2014.

SUN, D.; ZHU, Z.; HU, Z.; WU, M. **Experimental and theoretical study on wax deposition and the application on a heat insulated crude oil pipeline in Northeast China.** Oil & Gas Science and Technology–Revue d'IFP Energies nouvelles, v. 75, p. 3. 2020.

TIWARY, R.; MEHROTRA, A. K. **Deposition from wax– solvent mixtures under turbulent flow: Effects of shear rate and time on deposit properties.** Energy & Fuels, v. 23, n. 3, p. 1299-1310. 2009.

TODI, S.; DEO, M. **Experimental and modeling studies of wax deposition in crude-oil-carrying pipelines**. Offshore technology Conference. 2006.

VAN DER GEEST, C. GUERSONI, V. C. B., MERINO-GARCIA, D., BANNWART, A. C. **Wax deposition experiment with highly paraffinic crude oil in laminar single-phase flow unpredictable by molecular diffusion mechanism**. Energy & Fuels, v. 32, n. 3, p. 3406-3419, 2018.

VEIGA, H. B.; SOUZA, L. B., MORÁN, L. R. M., NIECKELE, A. O.; AZEVEDO, L. F. A. **Numerical and Experimental Determination of Wax Deposition in Laminar and Turbulent Channel Flow**. Anais do VII Congresso Nacional de Engenharia Mecânica - CONEM, Brasil. 2012.

VEIGA, H. M. **Study of wax deposits in pipelines**. Tese de Doutorado em Engenharia Mecânica – PUC-Rio, Rio de Janeiro, Brasil, p.1-190. 2017.

VEIGA, H. M.; Boher e Souza, L.; Fleming, F. P.; Ibanez, I.; Linhares, R. C.; Nieckele, A. O.; Azevedo, L. F. A. **Experimental and Numerical Study of Wax Deposition in a Laboratory-Scale Pipe Section under Well-Controlled Conditions**. Energy & Fuels, v. 34, n. 10, p. 12182-12203. 2020.

VÉLEZ, C.; DE ZÁRATE, J. M. O.; KHAYET, M. **Thermal properties of n-pentadecane, n-heptadecane and n-nonadecane in the solid/liquid phase change region**. International Journal of Thermal Sciences, v. 94, p. 139-146. 2015.

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

WON, K. W. **Thermodynamic calculation of cloud point temperatures and wax phase compositions of refined hydrocarbon mixtures**. Fluid phase equilibria, v. 53, p. 377-396. 1989.

YAWS, C. L. **Yaws' Handbook of Thermodynamic and Physical Properties of Chemical Compounds**. New York: Knovel. 2003.

ZHENG, S.; SAIDOUN, M.; MATEEN, K.; PALERMO, T.; REN, Y.; FOGLER, H. S. **Wax deposition modeling with considerations of non-newtonian fluid characteristics**. Offshore Technology Conference. 2016.

ZHENG, S.; SAIDOUN, M.; PALERMO, T.; MATEEN, K.; FOGLER, H. S. **Wax deposition modeling with considerations of non-Newtonian characteristics: Application on field-scale pipeline**. Energy & Fuels, v. 31, n. 5, p. 5011-5023. 2017.

ZHENG, S.; ZHANG, F.; HUANG, Z.; FOGLER, H. S. **Effects of operating conditions on wax deposit carbon number distribution: theory and experiment**. Energy & fuels, v. 27, n. 12, p. 7379-7388. 2013.

Apêndice

A. Validação

Antes de obter os resultados discutidos no Capítulo 5, é preciso fazer validações com programas disponíveis e soluções conhecidas, a fim de validar o código numérico desenvolvido.

A.1. Escoamento termicamente desenvolvido

Inicialmente, fez-se uma validação do programa através da previsão do campo de temperatura em regime permanente, correspondente a uma situação de escoamento termicamente desenvolvido, *i.e.*, não existe variação axial da temperatura adimensional. A situação escolhida para analisar corresponde a um escoamento com fluxo de calor constante q''_w prescrito na parede da tubulação.

$$\theta = \frac{T(z, r) - T_w}{q''_w D_h / k} \quad (\text{A.1})$$

onde $T(z, r)$ é a temperatura da coordenada axial z e radial r , T_w sendo a temperatura na superfície da parede, q''_w o fluxo de calor por unidade de área, D é o diâmetro do duto e k a condutividade térmica do fluido.

A solução numérica da equação da conservação de energia em regime permanente foi comparada com a solução analítica da equação da energia para um fluido escoamento em regime laminar com velocidade constante, com propriedades constantes, sem geração de calor e com dissipação viscosa desprezível, a qual é

$$\frac{\partial(\rho u c_p T)}{\partial z} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r k \frac{\partial T}{\partial r} \right) \quad (\text{A.2})$$

Para este teste, as condições de contorno são: derivada nula na simetria e fluxo de calor constante imposta na superfície. Para a situação de escoamento termicamente desenvolvido com fluxo de calor constante, tem-se que

$$\frac{\partial T}{\partial z} = \frac{dT_w}{dz} = \frac{dT_m}{dz} = -\frac{q_w'' P_{aq}}{\dot{m} c_p} \quad (\text{A.3})$$

Definindo η como uma variável radial adimensional

$$\eta = \frac{r}{R} \quad (\text{A.4})$$

e assumindo que o campo de velocidade é uniforme ($u = u_m$), a equação da energia adimensional pode ser escrita como

$$\frac{1}{\eta} \frac{\partial}{\partial \eta} \left(\eta \frac{\partial \theta}{\partial \eta} \right) + 1 = 0 \quad (\text{A.5})$$

sendo a solução dada por

$$\theta = \frac{1}{4} (1 - \eta^2) \quad (\text{A.6})$$

Neste caso, o número de Nusselt Nu pode ser obtido a partir da temperatura de mistura

$$Nu = \frac{h D}{k} = \frac{1}{\theta_m} \quad (\text{A.7})$$

A temperatura de mistura adimensional, θ_m é

$$\theta_m = \frac{\int \theta dA}{\int dA} \quad (\text{A.8})$$

A Figura A.1 ilustra o perfil de temperatura adimensional (θ) analítico e numérico, mostrando que o perfil numérico reproduz de forma satisfatória o resultado analítico, a diferença máxima entre as curvas é 0,0069 % e a diferença média é de 0,0069 %. Neste caso o número de Nusselt analítico é igual a 8, concordando com a previsão numérica.

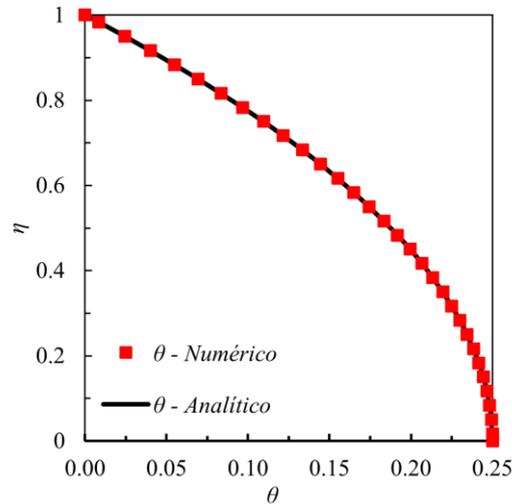


Figura A.1: Perfil de temperatura adimensional para escoamento desenvolvido.

A Figura A.2 ilustra a comparação do perfil de temperatura de mistura numérico com o perfil de temperatura de mistura analítico ao longo da direção axial e pode-se perceber que este concorda perfeitamente com a solução analítica, sendo os dois perfis lineares.

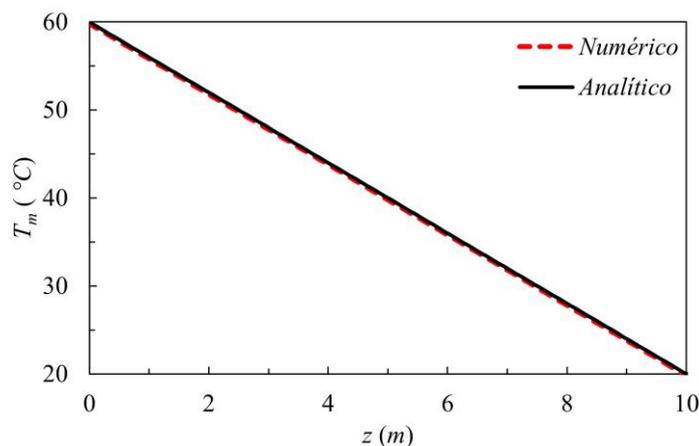


Figura A.2: Perfil de temperatura de mistura variando ao longo da direção axial.

A.2. Regime transiente

Para validar a solução em regime transiente, foram feitas duas soluções, avaliando o perfil de velocidade, pressão e temperatura. Esses resultados foram validados comparando o *software PigSim* (Nieckele *et al.*, 2001), desenvolvido prever escoamentos com ou sem a presença do “PIG”.

No programa *PigSim*, a condutividade térmica (k) e a capacidade calorífica à pressão constante (c_p) são sempre constantes, mas a densidade e a viscosidade podem variáveis. Primeiro, fez-se uma comparação utilizando propriedades

termodinâmicas constantes e, num segundo instante, uma comparação com propriedades variáveis.

No primeiro teste, foram informadas as seguintes propriedades termodinâmicas de referência:

Densidade: $\rho_{ref} = 734,59 \text{ kg/m}^3$, viscosidade $\mu_{ref} = 0,002473 \text{ Pa s}$, condutividade térmica $k_{ref} = 0,125 \text{ W/(mK)}$ e a capacidade calorífica $c_{p_{ref}} = 2200 \text{ J/(kgK)}$ à $P_{ref} = 101325 \text{ Pa}$ e $T_{ref} = 60^\circ\text{C}$.

Para esta simulação, utilizou-se de uma tubulação com comprimento de 1 km sem elevação e $25,4 \text{ cm}$ de diâmetro interno. As condições de contorno para este problema foram: vazão imposta na entrada do duto sendo $37,2 \text{ kg/s}$, pressão conhecida na saída sendo 101325 Pa , coeficiente global de transferência de calor e temperatura ambiente externa de $2 \text{ W/(m}^2\text{K)}$ e $T_{ext} = 40^\circ\text{C}$, respectivamente.

Inicialmente, toda a tubulação encontra-se na mesma temperatura que a temperatura externa e no primeiro instante de tempo impõe a vazão na entrada com um fluido contendo estas propriedades de referência descritas e este com a temperatura de entrada de 60°C . Ao longo do tempo, o fluido troca calor com o ambiente externo enquanto percorre por toda a tubulação.

A simulação demorou 1240 segundos para que todo o duto fosse influenciado pelo escoamento imposto na entrada. A simulação foi realizada utilizando 300 volumes de controle com passo de tempo de 1 seg .

Como o modelo atual não é capaz de prever a aceleração do escoamento até a condição de escoamento permanente, somente se comparou o campo de velocidade (constante ao longo do duto) e pressão (gradiente de pressão constante) para essa situação. As diferenças máximas e médias obtidas entre os dois *softwares* foi de $0,0019 \%$ e $0,001 \%$ para a velocidade, $0,127 \%$ e $0,091 \%$ para pressão.

A Figura A.3 apresenta o perfil de temperatura de mistura ao longo do duto para diferentes instantes de tempo. O resultado da previsão obtida com o software *PigSim*, é indicado com P-S e o presente resultado com MS. Excelente concordância foi novamente obtida. O caso mais crítico para a temperatura apresenta diferenças máxima e média de $1,0803 \%$ e $0,0250 \%$ para 60 s . Esses valores são aceitáveis para validação.

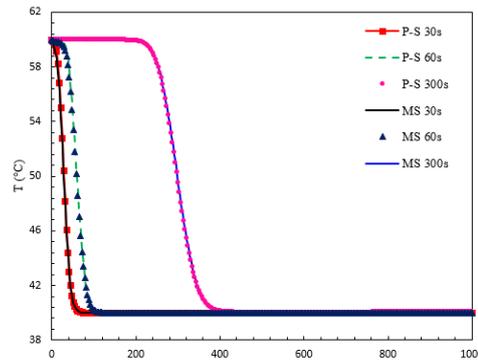


Figura A.3: Comparação do perfil de temperatura de mistura ao longo da tubulação do modelo atual simplificado (MS) com o *PigSim* utilizando propriedades constantes.

Na simulação seguinte, realizou-se uma comparação do mesmo problema descrito anteriormente, mas com densidade e viscosidade variando com pressão e temperatura. Para este teste, a densidade é descrita como

$$\rho(P, T) = \rho_{ref} [1 - \beta_e (T - T_{ref})] + \frac{P - P_{ref}}{V_{som}^2} \quad (A.9)$$

sendo β_e o coeficiente de expansão térmica, V_{som} a velocidade do som, que para líquidos é da ordem de grandeza de 10^3 . Já para a viscosidade, sua variação é descrita como

$$\mu(P, T) = \mu_{ref} \exp[c_{\mu T}(T - T_{ref}) + c_{\mu P}(P - P_{ref})] \quad (A.10)$$

em que $c_{\mu P}$ e $c_{\mu T}$ são os coeficientes que fazem viscosidade variar com a pressão e com temperatura.

Para esta simulação utilizou-se $\beta = 10^{-4} K^{-1}$, $V_{som} = 1000 m/s$, $c_{\mu T} = -6,52 \times 10^{-3} K^{-1}$ e $c_{\mu P} = 1,360 \times 10^{-10} Pa^{-1}$.

Novamente somente a velocidade e pressão correspondente ao regime permanente podem ser comparadas com os dados obtidos pelo *PigSim*. Para a velocidade, obteve-se diferença máxima e média de 0,2273 % e 0,2264% e para a pressão, as diferenças máximas obtidos foram 0,1972 % e 0,1369 % para a diferença média. A Figura A.4 apresenta os perfis de temperatura de mistura, sendo na Figura A.4a para 30 s, 60 s e 300 s e na Figura A.4b 600 s, 900 s e 1240 s. Como pode ser observado, excelente concordância entre as soluções foi novamente obtida.

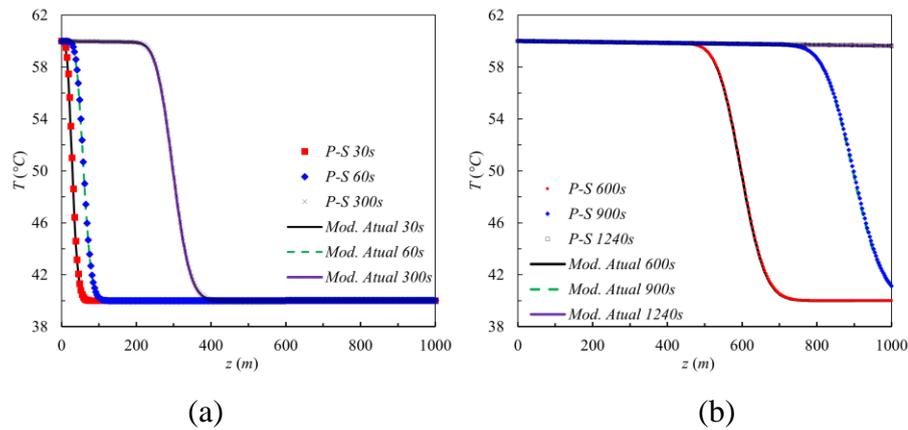


Figura A.4: Comparação do perfil de temperatura de mistura ao longo da tubulação do modelo atual com o *PigSim* para propriedades variáveis.

Para a temperatura de mistura, a diferença máxima entre os *softwares* foi de 1,0822 % e a diferença média é de 0,0229 % para 30 s, sendo este o caso mais grave. Assim, como pode-se perceber, os resultados são ótimos para a validação do modelo simplificado com o *PigSim*.

A.3. Elevação

Por último, foi feita uma validação do programa desenvolvido no presente trabalho com o escoamento em uma tubulação com espessura variável, com variação de elevação que é visto na Figura A.5.

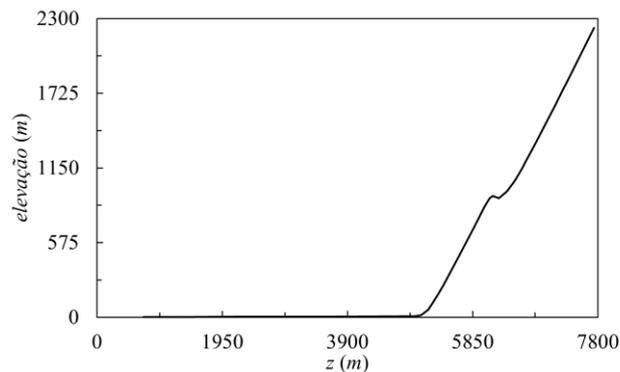


Figura A.5: Elevação proposta para validação do programa.

Ao longo do duto, o coeficiente de transferência de calor global (Ug) também apresenta variação, assim como a temperatura do ambiente externo, T_{ext} . As características desta tubulação são descritas na Tabela A.1, *i.e.*, comprimento total axial ($L[m]$), a coordenada axial final ($z_f[m]$), a elevação [m], o diâmetro interno [m], a espessura [m] de cada elemento, além do coeficiente global de transferência de calor e da temperatura externa imposta ($T_{ext}[^{\circ}C]$) para cada um deles. Na Tabela

A.1 também são apresentados os números de volumes de controle. Com as combinações dessas configurações, foram considerados 5 dutos, variando a espessura, o Ug e T_{ext} .

Para esta validação também se utilizou do *software PigSim* com as propriedades constantes, sendo: condutividade térmica $k = 0,125W/(m^2K)$, calor específico à pressão constante $c_p = 2199,49 J/(kg K)$, viscosidade de $\mu = 2,473 \times 10^{-3} Pa.s$ e densidade de $\rho = 734,59 kg/m^3$. Para definir massa específica constante no *software PigSim*, utilizou-se $\beta_e = 0$, e velocidade do som $V_{som} = 50000 m/s$.

Além desses dados descritos, a tubulação apresenta elevação inicial do primeiro elemento de $0 m$, como referência no fundo do mar, e todos os elementos foram considerados com rugosidade de $7,09 \times 10^{-5} m$. A elevação final desta tubulação é em $2228 m$ e a elevação total do ponto final no ambiente é $2248 m$, fazendo com que o ponto final da tubulação fique à $20 m$ de distância da altura do ponto final no ambiente.

Para esta simulação, a pressão conhecida na saída é de $101325 Pa$ e no instante de $t = 0$ a temperatura em toda a tubulação para cada elemento é a mesma do ambiente. Após o primeiro instante de tempo, um fluido, com as propriedades descritas, começa a escoar com temperatura de $60^\circ C$ na entrada do primeiro elemento com vazão constante de $9,3 m^3/s$. O tempo total de simulação foi de $10000 s$. Utilizou-se passo de tempo igual a $10 s$. Com estes dados, foi possível realizar a simulação e os resultados encontram-se nas Figura A.6 e Figura A.7.

Tabela A.1: Descrição da tubulação com elevação para validação.

Duto	V.C.	L (m)	z_f (m)	Altura (m)	D (m)	esp. (m)	Ug	T_{ext} (°C)
1	60	725,000	725,000	1,2	0,1524	0,13761	11,0	4
1	60	750,000	1475,000	2,4	0,1524	0,13761	11,0	4
1	82	811,000	2286,000	3,7	0,1524	0,13761	11,0	4
1	60	711,500	2997,500	4,8	0,1524	0,13761	11,0	4
1	26	648,200	3645,700	5,9	0,1524	0,13761	11,0	4
2	52	1305,300	4951,000	8,0	0,1524	0,13013	10,7	4
2	5	97,515	5048,515	18,0	0,1524	0,13013	10,7	4
2	3	53,851	5102,366	38,0	0,1524	0,13013	10,7	4
2	3	53,852	5156,218	58,0	0,1524	0,13013	10,7	4
3	4	68,622	5224,840	108,0	0,1524	0,13013	10,7	10
3	5	90,907	5315,747	178,0	0,1524	0,13013	10,7	10

3	4	83,216	5398,963	248,0	0,1524	0,13013	10,7	10
3	26	109,660	5508,623	348,0	0,1524	0,13013	10,7	10
3	20	107,700	5616,323	448,0	0,1524	0,13013	10,7	10
3	22	136,020	5752,343	578,0	0,1524	0,13013	10,7	10
3	22	129,810	5882,153	703,0	0,1524	0,13013	10,7	10
3	4	77,621	5959,774	778,0	0,1524	0,13013	10,7	10
3	4	74,000	6033,774	848,0	0,1524	0,13013	10,7	10
3	3	49,659	6083,433	893,0	0,1524	0,13013	10,7	10
3	2	35,355	6118,788	918,0	0,1524	0,13013	10,7	10
3	3	47,434	6166,222	933,0	0,1524	0,13013	10,7	10
3	5	96,177	6262,399	918,0	0,1524	0,13013	10,7	10
3	26	120,830	6383,229	968,0	0,1524	0,13013	10,7	10
3	26	119,670	6502,899	1048,0	0,1524	0,13013	10,7	10
3	26	119,820	6622,719	1148,0	0,1524	0,13013	10,7	10
3	3	46,435	6669,154	1189,0	0,1524	0,13013	10,7	10
4	8	171,850	6841,004	1348,0	0,1524	0,13117	10,7	15
4	6	126,490	6967,494	1468,0	0,1524	0,13117	10,7	15
4	7	164,450	7131,944	1628,0	0,1524	0,13117	10,7	15
5	6	117,270	7249,214	1741,5	0,1524	0,07948	8,0	20
5	3	56,767	7305,981	1798,0	0,1524	0,07948	8,0	20
5	32	434,890	7740,871	2228,0	0,1524	0,07948	8,0	20

A Figura A.6a mostra o perfil de velocidade e a Figura A.6b mostra o perfil de pressão, onde pode-se perceber que as diferenças obtidas entre as soluções são praticamente desprezíveis. O erro relativo máximo e médio da velocidade foram 0,0029 % e 0,00287 %, e o erro relativo máximo e médio para a pressão foram de 0,0029 % e 0,00287 %. Já a temperatura de mistura é ilustrada na Figura A.7, há uma diferença considerável entre as soluções. A concordância da previsão entre os dois *softwares* com relação a temperatura também é muito boa, especialmente nos instantes iniciais. Após 5000 s de simulação, observa-se uma pequena variação entre as previsões, no final do duto, o que pode ser explicado pelo fato do perfil de temperatura de mistura do *PigSim* ser obtido através de um equilíbrio de energia entre a mistura e o meio externo, já no atual modelo há uma discretização na direção radial e então obtém-se a temperatura média na área transversal, sendo o último volume na direção radial (próximo da parede) equilibrando o troca de calor com o meio externo.

Os resultados positivos obtidos podem ser considerados como mais uma validação da implementação do programa desenvolvido neste trabalho.

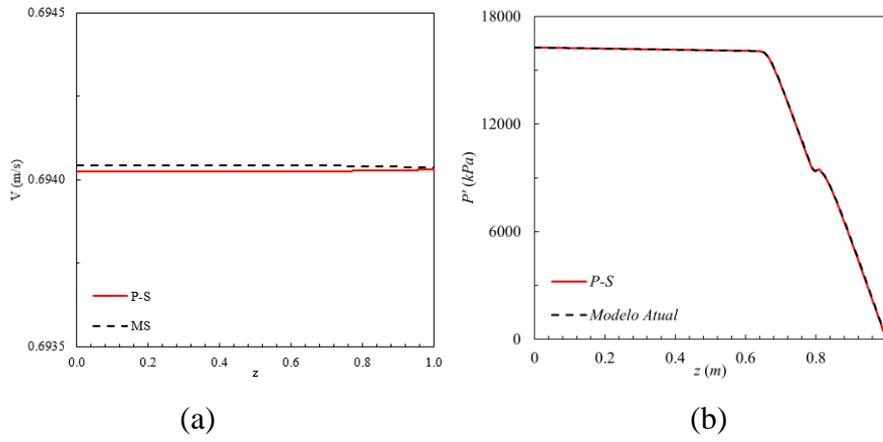


Figura A.6: Comparação de Velocidade (a) e Pressão(b) do modelo atual com o programa *PigSim* com variação de elevação.

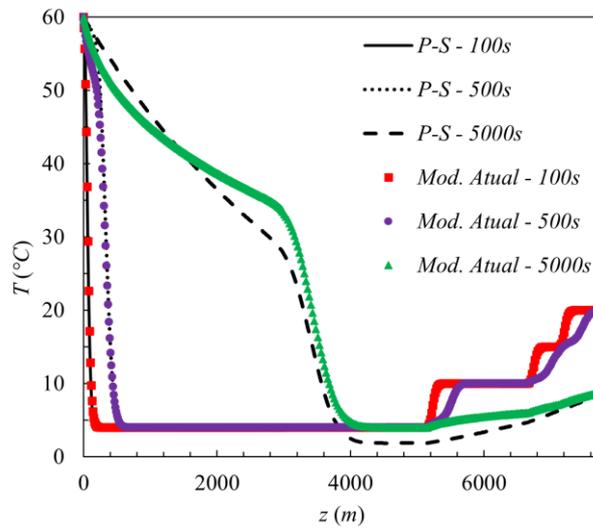


Figura A.7: Comparação do perfil de Temperatura de mistura ao longo de toda a tubulação do modelo atual com o *PigSim* com variação de elevação..

B. Propriedades termodinâmicas de referência

Para determinar a densidade e condutividade térmica do atual modelo de mistura proposto por Fleming (2018), é preciso calcular determinadas propriedades de referência. Essas propriedades de referência são função de coeficientes que são definidos através de hidrocarbonetos.

Para a densidade, os coeficientes das propriedades reduzidas (Tabela A.2), foram determinados usando os componentes *N-pentadecano* ($C_{15}H_{32}$), *N-hexacosano* ($C_{26}H_{54}$), *Butano* (C_4H_{10}) propostos por Queimada *et al.* (2005).

Tabela A.2: Coeficientes da densidade reduzida.

	A_ρ	B_ρ	C_ρ	D_ρ
C_4H_{10}	1,0677	0,27188	425,12	0,28688
$C_{15}H_{32}$	0,2844	0,25269	708,00	0,30786
$C_{26}H_{54}$	0,1624	0,24689	819,00	0,34102

Já para a condutividade térmica (Tabela A.3), propõe-se que os coeficientes para o cálculo da propriedade de referência sejam determinados usando o modelo e parâmetros de correlação de Yaws (2003).

Tabela A.3: Coeficientes da condutividade térmica reduzida.

	A	B	C
C_4H_{10}	0,2348	-0,00037626	-0,00000025291
$C_{10}H_{22}$	0,1860	-0,00011813	-0,00000019797
$C_{24}H_{50}$	0,2399	-0,00030556	0,00000013889

Além dos coeficientes descritos, para determinar as propriedades de referência, precisa-se do fator acêntrico. Neste modelo, o fator acêntrico é descrito usando correlação propostas por Marano & Holder (1997), sendo este

$$\omega_i = -6,5597 + 3,383261(N_c + 23,608415)^{0,20877} \quad (A.11)$$

em que ω_i é o fator acêntrico para um componente hidrocarboneto i e N_c é o número de carbonos desse componente. Para determinar o fator acêntrico da mistura, utilizam-se todos os componentes presentes na mistura, mas para as propriedades de referência, utiliza-se apenas os fatores acênticos de cada hidrocarboneto de

referência. Para a densidade, os fatores acêntricos são calculados para C_4 , C_{15} e C_{26} e para a condutividade térmica C_4 , C_{10} e C_{24} .